Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA,
CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA

TESIS DOCTORAL:

# DESARROLLO DE BIOMATERIALES CELULARES EN BASE EVA, PLA Y PHB, FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN.

Daniel Velasco Nieto
Valladolid, 2016

Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA, CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA

TESIS DOCTORAL:

# DESARROLLO DE BIOMATERIALES CELULARES EN BASE EVA, PLA Y PHB, FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN.

Presentada por Daniel Velasco Nieto para optar al grado de doctor por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:
Miguel Ángel Rodríguez Pérez

# Agradecimientos

Al final todo llega y parece que ha llegado el final de esta etapa. Han sido muchos años los que he pasado en este departamento y lo más curioso es que se me han pasado volando. Apenas tengo noción de la separación de unos años y otros. Esto está bien ya que indica que han sido buenos años.

Llegados a este punto es mayor el temor a olvidarme de alguien a quien deba agradecer el haber llegado hasta aquí, que cualquier otro error que se pueda esconder entre estas páginas, de modo que empezaré por el principio.

En primer lugar quiero agradecer al director de esta tesis, el profesor Miguel Ángel Rodríguez, el haberme acogido en su grupo de investigación y brindarme esta gran oportunidad dándome su apoyo y consejo durante todo este tiempo. Soy muy consciente de que supone un gran esfuerzo sacar adelante el trabajo de todo el departamento.

También darle mis agradecimientos al profesor José Antonio de Saja por todo lo que he podido aprender de él, tanto en los proyectos como a nivel personal. Por su incansable desempeño y por toda la ayuda que me ha prestado.

Me gustaría dar las gracias al CTME su colaboración en los proyectos Biotella y Actibiopack, gracias a los cuales se ha podido financiar este trabajo.

A Blanca y Laura quiero darles las gracias por el sinfín de ensayos, por su lecciones y por poner cordura a la locura que supone trabajar tanta gente en un laboratorio. Gracias por sacar tiempo de donde no lo había para ayudarme.

A Emi por estar siempre alerta a nuestras meteduras de pata. Por su ayuda con los interminables papeleos, estar para todo lo que necesitáramos y desentrañarnos los misterios y entresijos de la burocracia.

Quiero darle las gracias a Silvia por su amabilidad y ayuda en mis primeros pasos por el laboratorio. Pocas personas he conocido que aúnen tranquilidad y seriedad en el trabajo de esa manera.

A mis primeros compañeros de despacho Javier P., Sergio, Javier E. y Jaime, buenos amigos con los que compartí espacio en un tiempo en que se hacía difícil

distinguir qué era despacho y qué era laboratorio. Y a los relevos que tuvieron que aguantarme después: Leandra, Eduardo, Santiago, Mercedes, Alberto B. y Heura. Gracias a todos por hacer que el despacho fuese un cuarto más de mi casa.

Aunque también compartí despacho con Rebeca y João a ellos debo un agradecimiento especial por todo el trabajo que hicimos juntos y los buenos ratos que pasamos, sin ellos estas páginas no habrían sido posibles.

Gracias al resto de compañeros del departamento: Jesús Medina, Purificación, Juan, Eusebio, Ester, Natalia, Samuel, Saúl, Judith, Victoria, Mikel, Paula y Pablo, porque sin vosotros esto no habría sido lo mismo.

No puedo olvidarme de José Luis, Alberto L., Josías, Belén, Cristina, Haritz y Javier G. con los cuales ha sido un placer trabajar en tantos proyectos y aprender tanto de ellos y con ellos.

Como no todo ha sido trabajar, también quiero darles las gracias por su amistad y compañía, por los ratos de ocio y por poder contar siempre con ellos a: Víctor, Cristina, Julián, Silvia, Soraya, Ana, Javier, Sergio, Silvia R., Pinto y Camila.

Quiero agradecerle a Audrey sus lecciones de inglés y su ayuda con la gramática de los artículos.

También quiero darles las gracias a mis amigos de la R. U. Alfonso VIII: Andrés, María F., Guillermo, Víctor, Bruno, Ane, María, Belén, Jessica, Myriam y Diego, por aquellos estupendos años.

A mis amigos de Burgos, que han estado conmigo desde hace tanto tiempo, y que sorprendentemente se acuerdan de mí pese a mis escasas visitas los últimos años. Gracias a Iñaki, Francisco Javier, Samuel, Alfonso, Pablo, Miguel, Javier A., Óscar, Víctor, Rodrigo, Javier B., Miguel R., Javier G. y David.

A mis padres y mi hermana, por esa fe incondicional en mí y estar siempre a mi lado. Por dejarme cometer mis errores y ayudarme a resolverlos. A vosotros más que a nadie os lo debo todo. A Bárbara por estar a mi lado, por su paciencia, por su comprensión y cariño.

# Financiación

He de agradecer la financiación para llevar a cabo esta investigación que he recibido del grupo CellMat, proveniente de los siguientes proyectos de investigación:

- Envasado activo y biodegradable para alimentos frescos (ACTIBIOPACK). Financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación. Ref: IPT-2011-1662-060000.
- Fabricación de envases para agua a partir de termoplástico renovable (BIOTELLA). Financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación. Ref: IPT-310000-2010-0028.

# Desarrollo de biomateriales celulares en base EVA, PLA y PHB, fabricación y caracterización

Índice general ..... i

1. Capítulo 1. Introducción ..... 1

1.1. Motivación de la tesis ..... 5

1.2. Objetivos de la tesis ..... 9

1.3. Objetivos de la tesis ..... 11

1.4. Resultados de la investigación ..... 13

2. Capítulo 2. Revisión de Conceptos y Estado del Arte ..... 17

2.1. Introducción ..... 21

2.2. Materiales bioderivados y biodegradables ..... 23

2.3. Materiales biocompatibles ..... 33

2.4. Uso del almidón como carga en compuestos de base polimérica ..... 39

2.5. Espumado por disolución de $CO_2$ ..... 45

2.6. Espumas poliméricas con partículas sólidas en su composición ..... 53

2.7. Materiales celulares obtenidos por procesos de lixiviación ..... 59

2.8. Bibliografía ..... 65

3. Capítulo 3. Materias primas, formulaciones, procesado y técnicas de caracterización ..... 75

3.1. Formulación de materiales compuestos poliméricos biocompatibles ..... 79

3.1.1. Introducción ..... 79

3.1.2. Selección de componentes para la obtención de materiales compuestos poliméricos biocompatibles ..... 80

3.2. Procesado de materiales compuestos poliméricos biocompatibles ..... 91

3.2.1. Mezclado de los componentes mediante extrusión ..... 91

3.2.2. Micronizado del polímero y preparación de la carga lixiviada ..... 95

3.2.3. Mezclado en el molino de bolas ....97
3.2.4. Compactado de los materiales ....98
3.2.4.1. Proceso de moldeo por inyección ....98
3.2.4.2. Proceso de moldeo por termoconformado ....102
3.3. Descripción técnica de los procesos de obtención de materiales celulares ....105
3.3.1. Espumación por disolución de $CO_2$ ....105
3.3.1.1. Materiales en base EVA ....105
3.3.1.2. Materiales en base PLA ....107
3.3.2. Obtención de materiales celulares por lixiviación ....109
3.4. Formulaciones bajo estudio ....111
3.5. Técnicas experimentales de caracterización ....115
3.6. Bibliografía ....119
4. Capítulo 4. Caracterización microscópica, macroscópica y térmica de los materiales ....121
4.1. Introducción ....125
4.2. Caracterización de los materiales en base EVA ....127
4.2.1. Caracterización de las materias primas y los precursores sólidos en base EVA ....127
4.2.1.1. Determinación de la densidad ....128
4.2.1.2. Técnicas de microscopía ....130
4.2.1.2.1. Microscopía óptica con luz polarizada (MOLP) ....130
4.2.1.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) ....132
4.2.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de a Fourier (FTIR) ....135
4.2.1.4. Determinación del índice de fluidez (MFI) ....138
4.2.1.5. Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) ....140
4.2.1.6. Medida de la dureza Shore A/D ....147
4.2.1.7. Solubilidad de $CO_2$ y determinación del coeficiente de difusión ....148

4.2.2. Caracterización de los materiales celulares en base EVA ..... 154
4.2.2.1. Determinación de la densidad ..... 154
4.2.2.2. Medida del contenido de celda abierta ..... 161
4.2.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) ..... 163
4.2.2.4. Análisis dinámico mecánico (DMA) ..... 178
4.2.2.5. Estudio de las propiedades acústicas ..... 183
4.2.3. Resumen y discusión de los resultados obtenidos en los materiales en base EVA ..... 193
4.3. Caracterización de los materiales en base PLA ..... 195
4.3.1. Caracterización de las materias primas y los precursores sólidos en base PLA .. 195
4.3.1.1. Determinación de la densidad ..... 196
4.3.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) ..... 198
4.3.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) ..... 201
4.3.1.4. Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) ..... 204
4.3.1.5. Solubilidad de $CO_2$ y determinación del coeficiente de difusión ..... 215
4.3.1.6. Análisis dinámico mecánico (DMA) ..... 219
4.3.1.7. Ensayos mecánicos de los materiales ..... 227
4.3.1.7.1. Ensayo mecánico de flexión a tres puntos ..... 228
4.3.2. Caracterización de los materiales celulares en base PLA ..... 231
4.3.2.1. Determinación de la densidad ..... 232
4.3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) ..... 237
4.3.2.3. Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) ..... 245
4.3.3. Resumen y discusión de los resultados obtenidos en los materiales en base PLA ..... 256
4.4. Caracterización de los materiales en base PHB ..... 259
4.4.1. Caracterización de las materias primas y los precursores sólidos de los materiales en base PHB ..... 259
4.4.1.1. Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) ..... 259

4.4.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA) ..... 261
4.4.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) ..... 268
4.4.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) ..... 269
4.4.1.5. Ensayo mecánico de compresión a bajas velocidades de deformación ..... 273
4.4.2. Caracterización de los materiales celulares en base PHB ..... 277
4.4.2.1. Determinación de la densidad ..... 277
4.4.2.2. Medida del contenido de celda abierta ..... 278
4.4.2.3. Medida de la absorción de agua ..... 279
4.4.2.4. Análisis termogravimétrico (TGA) ..... 282
4.4.2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) ..... 287
4.4.2.6. Ensayo mecánico de compresión a bajas velocidades de deformación ..... 293
4.4.3. Resumen y discusión de los resultados obtenidos en los materiales en base PHB ..... 301
4.5. Bibliografía ..... 303
5. Capítulo 5. Conclusiones ..... 305
5.1. Introducción ..... 309
5.2. Fabricación y caracterización de los materiales en base EVA ..... 311
5.2.1. Estructura y propiedades de los materiales sólidos en base EVA ..... 311
5.2.2. Estructura y propiedades de los materiales celulares en base EVA ..... 312
5.3. Fabricación y caracterización de los materiales en base PLA ..... 317
5.3.1. Estructura y propiedades de los materiales sólidos en base PLA ..... 317
5.3.2. Estructura y propiedades de los materiales celulares en base PLA ..... 320
5.4. Fabricación y caracterización de los materiales en base PHB ..... 323
5.4.1. Estructura y propiedades de los materiales sólidos en base PHB ..... 323
5.4.2. Estructura y propiedades de los materiales celulares en base PHB ..... 324
5.5. Trabajo futuro ..... 328

# Capítulo 1.

## Introducción

## Índice

1.1. Motivación de la tesis

1.2. Objetivos de la tesis

1.3. Estructura de la tesis

1.4. Resultados de la investigación

## 1.1. Motivación de la tesis

El presente trabajo se encuadra en el marco de una de las líneas de investigación del Laboratorio de Materiales Celulares (CellMat) del Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid. Esta línea de investigación se centra en el desarrollo, fabricación y caracterización de materiales celulares con base polimérica, biocompatible y/o biodegradable.

El grupo CellMat trabaja en diversos campos dentro del desarrollo y caracterización de materiales celulares poliméricos y materiales compuestos, investigando en la optimización de los métodos de fabricación, en la relación entra la estructura y las propiedades de los materiales así como en el estudio de los mecanismos físicos de los que depende cada propiedad. Todo esto tiene como fin el diseño de materiales que cumplan los requerimientos de aplicaciones específicas.

Esta línea de investigación en CellMat comenzó en el año 2008 con el proyecto PROFIT "Investigación aplicada a la fabricación de materiales espumados biodegradables a partir de polihidroxibutirato extraído de la remolacha azucarera", llevado a cabo en colaboración con el Centro Tecnológico de Miranda de Ebro (CTME). Más adelante se consolidaría con los proyectos "Green bioplásticos y dispositivos", realizado para la empresa Becton Dickinson, S.A., también en colaboración con el CTME; los proyectos INNPACTO "Fabricación de envases para agua a partir de termoplástico renovable (BIOTELLA)" realizado con Agua Palentina, Urola y el CTME, y "Actibiopack, envasado biodegradable para alimentos frescos", otro proyecto INNPACTO en colaboración con las empresas Bandesur, WPO, Riber-Ebro y los centros tecnológicos Centro Tecnológico de la Industria Cárnica y Centro de Innovación y Tecnología Alimentaria de La Rioja (CTIC-CITA). Todos estos proyectos presentaban una característica común que constituía la base de todos ellos, era necesario desarrollar materiales poliméricos "bio" con el objetivo de sustituir a los polímeros convencionales que se utilizan habitualmente. Estos proyectos permitieron al grupo generar valiosos conocimientos acerca de materiales celulares bioderivados, biocompatibles y biodegradables.

Debido a la experiencia del grupo en el estudio de los materiales celulares poliméricos se planteó el reto de conseguir materiales de propiedades similares a los

polímeros celulares convencionales pero con carácter biocompatible y/o biodegradable. Para este trabajo se seleccionaron tres materiales obtenidos de fuentes renovables. En primer lugar el almidón, un material abundante, de bajo coste y altamente biodegradable que está presente en multitud de vegetales y que en nuestra investigación se empleó como carga en forma de gránulos. En segundo lugar el ácido poliláctico (PLA), un polímero obtenido a partir del almidón, por lo tanto biodegradable y proviene de fuentes renovables. El tercer material es el polihidroxibutirato (PHB) otro polímero proveniente de fuentes renovables, pero en este caso fabricado por bacterias que lo producen durante su asimilación del carbono. Por otro lado se ha empleado también un cuarto material, el copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), derivado del petróleo, para que mediante la combinación de este material con almidón nativo, generar materiales celulares con propiedades similares al EVA pero con mayor biodegradabilidad.

Un efecto a tener en consideración cuando se trabaja con materiales biodegradables es que durante el proceso de biodegradación, cualquier sustancia con la que se haya mezclado el material es susceptible de ser liberada; por este motivo los procesos para la obtención de materiales celulares se orientaron hacia métodos limpios. Entre los posibles usos de estos materiales es importante el envasado de alimentos; recordemos que para que los materiales desarrollados puedan ser empleados para este u otros fines similares deben cumplir con las normativas vigentes aplicadas en el marco de la Unión Europea. Siguiendo con este ejemplo, los materiales en contacto con alimentos deberán cumplir con el Reglamento (CE) 1935/2004, de 27 de octubre de 2004 sobre materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos. Otro uso importante está en el sector de las aplicaciones médicas; en este caso se debe prestar especial atención a que todos los aditivos usados sean biocompatibles.

Por estas razones la tesis se centra en el desarrollo de técnicas de fabricación de los materiales celulares que no alteren la biocompatibilidad del material final. Las técnicas empleadas han sido el espumado mediante la disolución de $CO_2$ y el método de lixiviación. Ambas son técnicas limpias que no afectan a la biocompatibilidad del material celular obtenido.

Este trabajo propone por lo tanto un estudio sistemático de este tipo de materiales, que pese a haber despertado un gran interés en los últimos años, siguen

siendo de escaso uso en aplicaciones reales por la dificultad que plantea su procesado debido, a que por su naturaleza tienden a degradarse en los procesos de fabricación y además por su relativo elevado coste. En relación con los precios de estos productos es importante resaltar que ello está ligado a su consumo creciente. Un ejemplo muy claro se puede ver en el ácido poliláctico (PLA) que en el año 2006 presentaba un coste de 3-4 €/kg al aumentar su producción en el año 2015 su precio se situaba en los 2 €/kg. No obstante este precio es aún superior al de los materiales poliméricos convencionales.

Desde un punto de vista académico se pretende aportar nuevos conocimientos en el área de la fabricación, caracterización y relación estructura propiedades para este tipo de materiales poliméricos.

Conjuntamente con su valor académico, el desarrollo de estos nuevos materiales celulares con propiedades biodegradables y biocompatibles tendrá un gran valor desde el punto de vista técnico ya que son materiales con un amplio rango de aplicabilidad, en sectores tan diversos como el embalaje, el empaquetado de alimentos, médico-quirúrgico, transporte, electrónica, prótesis y juguetes.

## 1.2. Objetivos de la tesis

El objetivo general del presente trabajo se podría definir de la siguiente manera:

**Fabricación y caracterización de materiales compuestos celulares biocompatibles y/o biodegradables, basados en matrices poliméricas de EVA, PLA y PHB, con estructuras celulares, obtenidas mediante técnicas de espumación por disolución de $CO_2$ y técnicas de lixiviación.**

Este objetivo general desde el punto de vista científico, tecnológico y medioambiental, se puede dividir en diferentes objetivos parciales.

Desde el punto de vista **académico** los objetivos son:

1. Selección y caracterización de las materias primas biocompatibles y biodegradables, y de las formulaciones adecuadas para fabricar los materiales compuestos y celulares. Como matrices poliméricas se seleccionaron el EVA, el PLA y PHB. Como cargas se emplearon el almidón nativo y nanosepiolitas; estas últimas arcillas en forma de partícula acicular.

2. Procesado de los materiales sólidos. Identificación de las condiciones y parámetros de procesado que permiten fabricar materiales compuestos con propiedades optimizadas.

3. Análisis del efecto de la presencia de las cargas sobre los materiales sólidos a nivel microscópico y macroscópico.

4. Optimización de los procesos de fabricación de los materiales celulares, centrándose el trabajo en las técnicas de espumación por disolución de $CO_2$ y de lixiviación.

5. Estudio de la morfología de la estructura celular mediante diversas técnicas como la microscopía electrónica de barrido (SEM), picnometría y técnicas de análisis de imagen.

6. Análisis de la relación entre la formulación del compuesto, el proceso de fabricación y la estructura celular.

7. Caracterización macroscópica de los materiales celulares. Evaluación de sus propiedades mecánicas así como su relación con la composición y estructura celular.

Desde el punto de vista **tecnológico** y teniendo presentes sus posibles aplicaciones, los objetivos del trabajo son:

1. Desarrollo de distintas técnicas de obtención de materiales celulares a partir de materias primas biocompatibles y/o biodegradables.

2. Estudio de la procesabilidad de materiales celulares biocompatibles y/o biodegradables sin pérdida de sus propiedades.

3. Análisis del uso de cargas biodegradables como materiales para modificar las propiedades del material compuesto.

4. Fabricación de materiales celulares biodegradables y/o biocompatibles competitivos capaces de sustituir a los materiales convencionales, cumpliendo los códigos, normativas vigentes y especificaciones necesarias dentro de cada sector, aportando el valor añadido de su alto índice de biodegradabilidad y su biocompatibilidad.

5. Análisis de las relaciones formulación-proceso-estructura-propiedades para la comprensión del comportamiento de los materiales obtenidos en condiciones de servicio, y para el diseño de materiales “a la carta”.

Por otra parte añadir que una ventaja adicional que presentan los materiales desarrollados durante este proyecto son los beneficios **medioambientales** derivados de su uso, como son:

1. Utilización de cargas bioderivadas y biodegradables, respetuosas con el medio ambiente.

2. Mejora del índice de biodegradabilidad de materiales compuestos basados en polímeros derivados de la industria petroquímica mediante el uso de cargas biodegradables.

## 1.3. Estructura de la tesis

Este trabajo se ha estructurado en seis capítulos, a lo largo de los cuales se desarrollan los siguientes contenidos:

**Capítulo 1. Introducción.**

En este capítulo se plantea la motivación del trabajo junto con sus objetivos científicos, técnicos, y medioambientales.

**Capítulo 2. Revisión de Conceptos y Estado del Arte.**

A lo largo de este capítulo se describen los conceptos más importantes, resaltando los estudios más relevantes de la literatura científica sobre los materiales y procesos relacionados con el objeto de estudio, principalmente sobre espumas poliméricas y materiales biocompatibles y biodegradables, así como sobre los procesos de obtención de materiales celulares mediante técnicas de espumado libres de residuos. Concretamente nos referimos a los procesos de espumado por disolución de $CO_2$ y las técnicas de lixiviación.

**Capítulo 3. Materias primas, formulación, procesado y técnicas de caracterización.**

En este capítulo se hace una descripción detallada de los materiales seleccionados en el estudio, tanto delas matrices poliméricas y de las cargas, como de los agentes espumantes o fases lixiviadas. También se realiza una descripción de los procesos de fabricación empleados, así como de las técnicas de caracterización empleadas.

**Capítulo 4. Caracterización microscópica, macroscópica y térmica de los materiales.**

Este capítulo se divide en tres secciones, correspondientes a las tres matrices poliméricas seleccionadas: EVA, PLA y PHB. Cada sección se subdivide a su vez en dos partes. En la primera se estudian y analizan de manera preliminar las materias primas empleadas, así como las formulaciones y los precursores fabricados con las mismas. En esta sección se presentan los resultados del estudio de las propiedades de los materiales compuesto como su densidad, propiedades térmicas obtenidas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA),

propiedades mecánicas, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). El estudio contiene además el análisis de la estructura interna de los materiales analizados por técnicas de microscopía óptica y/o microscopía electrónica de barrido (SEM). El objetivo principal de este análisis será estudiar la interacción y el efecto de la carga sobre la matriz polimérica, así como establecer las propiedades de los materiales de partida. También tiene una finalidad de control sobre el proceso de fabricación analizando los efectos de las diferentes etapas de la fabricación sobre los materiales.

En la segunda parte de cada sección se lleva a cabo el estudio y valoración de los materiales celulares obtenidos con cada una de las matrices poliméricas. De la misma manera estos materiales celulares se estudian desde los puntos de vista macroscópico, microscópico, incidiendo en las propiedades térmicas. Se estudian los efectos de las cargas, de las formulaciones y de las condiciones de procesado sobre la morfología de la estructura celular y de sus propiedades. Algunos de los ensayos usados tanto en la primera como en la segunda parte pretenden simular situaciones de uso real de los materiales o aplicaciones potenciales

**Capítulo 5. Conclusiones.**

En este apartado se realiza un desglose de los principales hallazgos realizados durante el trabajo de investigación y las nuevas líneas de investigación que se podrán seguir a la luz de los resultados obtenidos.

## 1.4. Resultados de la investigación

Los trabajos y las diferentes investigaciones llevadas a cabo en esta tesis se enmarcan dentro de diversos proyectos de investigación, publicaciones, participaciones en congresos y futuras publicaciones:

- Proyectos en los que se ha desarrollado el presente trabajo:

*Investigación aplicada a la fabricación de materiales espumados biodegradables a partir de polihidroxibutirato extraído de la remolacha azucarera.*
Financiado a través de Proyecto Profit, en colaboración con el CTME.
Duración: de Octubre de 2008 a Mayo de 2010.
Investigador principal: M. A. Rodríguez Pérez.
Lugar de realización: Universidad de Valladolid.

*Green Bioplásticos y Dispositivos. GBD.*
Financiado a través del CTME y Becton Dickinson, S.A.
Duración: de Agosto de 2010 a Julio de 2012.
Investigador principal: J. A. de Saja.
Lugar de realización: Universidad de Valladolid.

*Fabricación de envases para agua a partir de termoplástico renovable (BIOTELLA).*
Financiado a través del Ministerio de Ciencia e Innovación. Programa INNPACTO, en colaboración con Agua Palentina UROLA y CTME.
Duración: de Octubre de 2010 a Septiembre de 2012.
Investigador principal: M. A. Rodríguez Pérez.
Lugar de realización: Universidad de Valladolid.

*Actibiopack, envasado activo biodegradable para alimentos frescos.*
Financiado a través del Ministerio de Ciencia e Innovación. Programa INNPACTO.
Duración: de Diciembre de 2010 a Diciembre de 2014.
Investigador principal: M. A. Rodríguez Pérez.
Lugar de realización: Universidad de Valladolid

*The electric vehicle revolution enabled by advanced materials higly hybridized into lightweight components for easy integration and dismantling providing a reduced life cycle cost (EVOLUTION).*
Financiado a través del Proyecto Europeo FP7
Duración: de Diciembre de 2013 a Diciembre de 2014
Investigador principal: M. A. Rodríguez Pérez.

- Otros proyectos realizados en temas ajenos a la tesis:

*Valorización de residuos poliméricos en materiales cementicios (CONREPOL).*
Financiado a través del Ministerio de Ciencia e Innovación. Programa INNPACTO.
Duración: de Diciembre de 2012 a Diciembre de 2013
Investigador principal: M. A. Rodríguez Pérez.
Lugar de realización: Universidad de Valladolid

*Desarrollo de materiales celulares ligeros y resistentes mediante el control de la composición química y estructura celular: materiales micro y nanocelulares.*
Financiado a través de CellMat Technolgies S.L.
Duración: de Diciembre de 2013 a Diciembre de 2014
Investigador principal: M. A. Rodríguez Pérez.
Lugar de realización: Universidad de Valladolid

- Publicaciones y participaciones en congresos dentro del marco de la tesis:

A. López-Gil, F. Silva-Belluci, D. Velasco, M. Ardanuy, M. A. Rodríguez-Pérez, *Cellular structure and mechanical properties of starch-based foamedblocks reinforced with natural fibers and produced by microwaveheating,* **Industrial Crops and Products** 66: 194-205, (2015).

A. Esteban Cubillo, J. Santaren, A. Alvarez, B. Notario, D. Velasco, M. A. Rodríguez Pérez, *Improving the cellular structure and thermal conductivity of polystyrene foams by using sepiolite.* **10th International Conference on Foam Materials & Technology - Foams 2012,** Barcelona, Spain, 2012. (Proceeding)

A. B. Notario, J. Pinto, E. Solorzano, J. Escudero, M. A. Rodríguez Pérez, J. Martin de León, D. Velasco, *In situ optical analysis of structural changes in amorphous polymers during gas dissolution process.* **9th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids – DSL – 2013,** Madrid, Spain, 2013. (Talk)

João Domingos Augusto dos Santos Pereira, Daniel Velasco Nieto, Alberto López Gil, Miguel Ángel Rodríguez Pérez, Carlos José Leopoldo Constantino, *Blend of polylactic acid and native starch by extrusion/injection molding processes.* **Foams XII Brazilian Materials Research Society Meeting,** Campos do Jordão, Brazil, 2013. (Proceeding)

- También existen diversas publicaciones que están proceso de elaboración y estarían dentro de la línea de trabajo de la presente tesis:

D. Velasco, R. Delatore Simoes, A. López-Gil, M. A. Rodríguez-Pérez, *Modification of the cellular structure with ultrasound in EVA and EVA/Starch composites foams, produced with subcritical CO2: Structural characterization.* **(En preparación)**

D. Velasco, R. Delatore Simoes, M. A. Rodríguez-Pérez, *Modification of the cellular structure with ultrasound in EVA and EVA/Starch composites foams, produced with subcritical CO2: Mechanical and acoustic characterization.* **(En preparación)**

D. Velasco, J. D. A. dos Santos Pereira, A. López-Gil, M. A. Rodríguez-Pérez, C. J. L. Constantino, *Poly lactic acid, wheat starch and sepiolite foams blends: production and characterization.* **(En preparación)**

D. Velasco, S. Román Lorza, J. D. A. dos Santos Pereira, A. López-Gil, M. A. Rodríguez-Pérez, *Cellular materials obtained by leaching based on PHB.*

**(En preparación)**

- Fuera del marco de la tesis obtenido las siguientes publicaciones y patentes:

José Luis Ruiz-Herrero, Daniel Velasco Nieto, Alberto López-Gil, Angel Arranz, Alfonso Fernández, Antolín Lorenzana, Sonia Merino, José Antonio De Saja, Miguel Ángel Rodríguez-Pérez, *Mechanical and thermal performance of concrete and mortar cellularmaterials containing plastic waste,* **Construction and Building Materials** 104: 298-310, (2016).

J. Pinto, D. Velasco, S. B. Sutil, M. Boucher, M. A. Rodriguez-Perez, *Optimization of carbon nanofibers dispersion on epoxy resin foams leading to remarkable electrical conductivity improvement.* **Cellular Polymers.** (Aceptado en Mayo de 2016)

M. A. Rodriguez-Perez, J.L. Ruiz-Herrero, D. Velasco, A. Lopez –Gil, *Pantalla/Barrera acústica absorbente basada en hormigones y morteros aligerados con granalla de plástico reciclado provenientes de fundas de cableado eléctrico.* **Patente Española P201431793, Solicitada en Diciembre de 2014.**

# Capítulo 2.

## Revisión de Conceptos y Estado del Arte

## Índice

2.1 Introducción

2.2 Materiales bioderivados y biodegradables

2.3 Materiales biocompatibles

2.4 Uso del almidón como carga en compuestos de base polimérica

2.5 Espumado por disolución de $CO_2$

2.6 Espumas poliméricas con partículas sólidas en su composición

2.7 Materiales celulares obtenidos por procesos de lixiviación

2.8 Bibliografía

## 2.1. Introducción

La amplia variedad de materiales poliméricos que existen, y el sinfín de aplicaciones a las que se destinan, hacen que actualmente se disponga de una ingente cantidad de información a cerca de ellos. Si ciertas etapas del desarrollo humano han podido ser nombradas por los materiales empleados (Edad del hierro, Edad del bronce…) probablemente podemos decir que nos encontramos en la Edad de los polímeros.

Los materiales poliméricos alcanzan prácticamente todas las facetas de nuestra vida diaria, estando presentes de una u otra forma en casi cualquier objeto a nuestro alcance, desde la ropa que llevamos a los dispositivos electrónicos más avanzados. Los polímeros han logrado solventar un enorme número de problemas proporcionándonos materiales de bajo coste, fácilmente procesables y dotados de altas prestaciones.

No obstante estos materiales no están exentos de limitaciones, y pese al gran nivel de desarrollo logrado siguen existiendo grandes retos. Este trabajo se enmarca principalmente dentro de dos de estos retos. Por un lado el hecho de que los polímeros al encontrarse tan ampliamente extendidos, generan un serio problema de residuos; por su bajo coste existe una gran cantidad de productos desechables fabricados en base polimérica, lo cual da lugar a la consiguiente cantidad de residuos con un dilatado tiempo de vida (1). En la Figura 2.1 se puede ver un esquema de las estrategias convencionales de tratamiento de los residuos poliméricos (2). Una estrategia interesante para contribuir a solventar estas dificultades es el uso de polímeros biodegradables que puedan ser compostables.

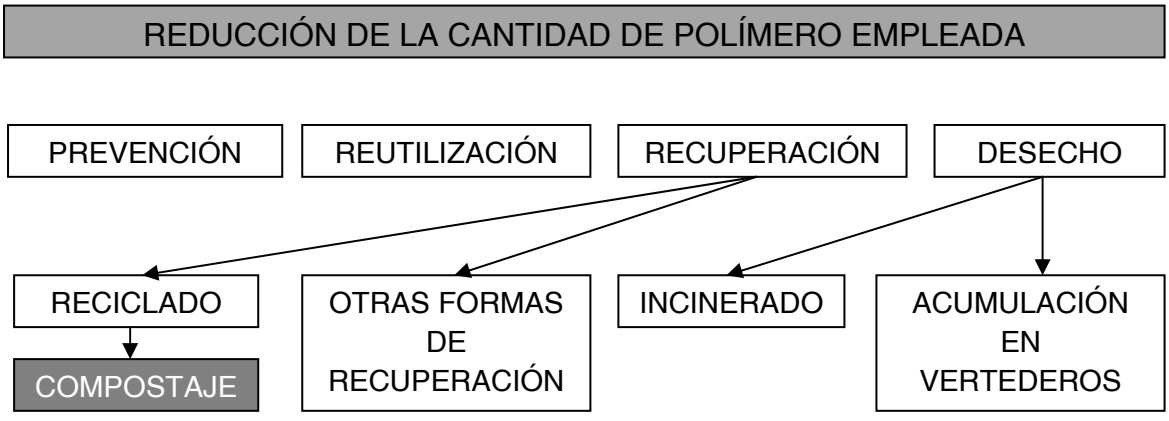


Figura 2.1. Estrategias de tratamiento de los residuos poliméricos

Por otro lado muchos de los materiales poliméricos, ya sea debido a los aditivos que contienen, por el proceso de fabricación que han sufrido, o a causa de la propia naturaleza química de la matriz polimérica, pueden generar problemas al estar en contacto con los organismos vivos y por lo que son materiales que no pueden considerarse biocompatibles (3).

En este trabajo se intentará afrontar estas dos problemáticas desde diversas vertientes y como principal estrategia será uso de biopolímeros derivados y aditivos de origen natural.

Los polímeros bioderivados son materiales novedosos, que poco han poco han logrado crear su propio nicho dentro del mundo de los polímeros. Ha sido en los últimos años cuando la posibilidad de disponer de polímeros bioderivados a escala industrial se ha convertido en una realidad (4). Estos son polímeros que se generan a partir de fuentes naturales renovables y que a menudo debido a su origen son biodegradables y no tóxicos. Pueden ser producidos por los sistemas biológicos (es decir, microorganismos, plantas y animales), o sintetizarse químicamente a partir de materiales biológicos (por ejemplo, azúcares, almidón, grasas o aceites naturales, etc.). Algunos de los más destacados son el almidón termoplástico (TPS), el ácido poliláctico (PLA), el polihidroxibutirato (PHB) y el acetato de celulosa. Pese a que se conozcan otros biopolímeros, la mayor parte de ellos aún se producen a escala de laboratorio (5).

Las ventajas de los polímeros bioderivados son notables, en primer lugar ser potencialmente capaces de reducir la huella de carbono dentro del ciclo de vida de una gran cantidad de productos. También hay que tener en cuenta que se obtienen a partir de fuentes renovables lo que evitar tener que depender del petróleo como materia prima (6). Sin duda las nuevas normativas sobre contaminación, que penalizan el uso de los polímeros convencionales, y la previsible escasez de fuentes no renovables de materias primas para su fabricación, han supuesto el auge de los polímeros bioderivados dentro de la Ciencia y Tecnología de los materiales.

A lo largo de este capítulo se hará una revisión de los conceptos más importantes relacionados con el trabajo, haciendo mención a los estudios previos que se han realizado en las diferentes áreas de conocimiento, especialmente en temas relacionados con biodegradabilidad, biocompatibilidad y sostenibilidad.

## 2.2. Materiales bioderivados y biodegradables

Como ya se ha mencionado los bioplásticos, biopolímeros o polímeros bioderivados son aquellos plásticos que se obtienen como derivados de productos vegetales, es decir de fuentes renovables. Estos materiales nacen como alternativa a los polímeros convencionales que tienen su origen en la industria petroquímica, y por ende terminarán por agotarse.

Por otro lado los materiales biodegradables son aquellos que, por su naturaleza y composición química, pueden ser descompuestos en los elementos químicos que los conforman mediante la acción de agentes biológicos, ya sean animales, vegetales, hongos o microorganismos, en condiciones naturales (2,7).

A priori multitud de polímeros son susceptibles de ser considerados biodegradables, lo cual puede llevar a diferentes interpretaciones de su definición, generando equívocos, debido a que prácticamente cualquier polímero puede quedar englobado dentro del término. Para evitar estas situaciones en el año 2002 la Unión Europea redactó la norma EN 13432 según la cual se establecían las condiciones bajo las cuales un material puede considerarse como compostable (2). Al introducir el término compostable incluimos el tiempo como factor a tener en cuenta, de este modo un material además de poder ser descompuesto en sus elementos químicos mediante agentes biológicos, deberá hacerlo en un tiempo determinado.

Todos los materiales compostables son biodegradables, pero no todos los materiales biodegradables son compostables. En la Figura 2.2 se muestra el ciclo de vida de los productos bioderivados y biodegradables. La compostabilidad puede ser medida en un laboratorio mediante métodos estandarizados de acuerdo a la norma EN 14046 (también conocida como ISO 14855). De acuerdo con estas normas el nivel de biodegradación de un material (su transformación en $CO_2$, biomasa y agua) debe ser de al menos el 90%, en condiciones adecuadas (temperatura, aireación y humedad), en un lapso de tiempo inferior a los 6 meses para poder considerarse compostable. La norma también recoge consideraciones sobre el aspecto y composición final del compost obtenido, en la que la presencia que sustancias nocivas para animales y/o plantas puede conllevar el incumplimiento de la norma (8,9).

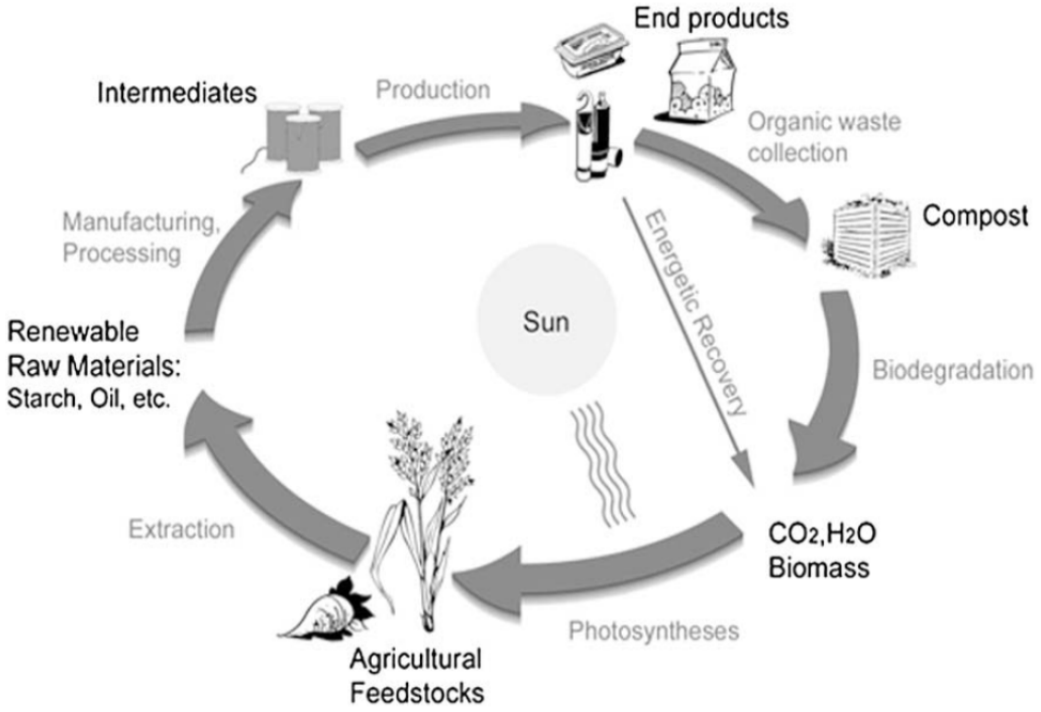


Figura 2.2. Ciclo de vida de los productos bioderivados y biodegradables www.european-bioplastics.org

Esta norma es la respuesta a una complicada situación medioambiental que surge a raíz del uso generalizado de los polímeros, principalmente, como envases y otros productos desechables o de corta vida útil, que dan lugar a la generación de grandes cantidades de deshechos con largos tiempos de desintegración (9,10). Aunque el reciclaje puede ayudar a disminuir el impacto, por si sólo resulta insuficiente. La actual política de residuos de la Unión Europea se basa en un concepto conocido como jerarquía de residuos. Lo que significa que la producción de residuos se debe prevenir y lo que no se pueda prevenir debe ser reutilizado, reciclado y recuperado tanto como sea posible. Se dice que el objetivo final es convertir a la Unión Europea en una sociedad de reciclaje (2).

A pesar de los esfuerzos que se están llevando a cabo, las cantidades de residuos sólidos producidos no dejan de crecer. Según el Libro Verde de 2013 de Comisión Europea, la UE es uno de los principales productores de plástico, generando el 21.5% del volumen de plástico a escala mundial (64 millones de toneladas en 2008). Entre 1995 y 2003 la producción de plástico a nivel mundial creció a razón de un 2% por año pasando de 204 a 243 millones de toneladas, en 2011 la producción de plástico

alcanzó los 265 millones de toneladas. Esta enorme producción de plásticos da lugar a una gran cantidad de residuos, en 2008 Europa produjo 25 millones de toneladas de residuos plásticos de los cuales el 48.7% fueron a parar a vertederos y del 51.3% que se destinaron a recuperación finalmente sólo se reciclaron 5.3 millones de toneladas.

Los polímeros biodegradables se obtienen habitualmente de fuentes renovables. Como muestra el esquema de la Figura 2.3 se pueden clasificar según su origen en tres grandes grupos: los polímeros obtenidos directamente a partir de un recurso renovable como es el caso del almidón termoplástico (TPS), los polímeros obtenidos a través de la síntesis química y los polímero extraídos directamente de bacterias que los sintetizan (11). En este trabajo se estudiaran materiales de los tres grupos, el almidón como biomaterial extraído directamente de la biomasa, el ácido poliláctico (PLA) como un poliéster sintetizado a partir de monómeros obtenidos del almidón y el polihidroxibutirato, otro poliéster, que a su vez es un polihidroxialcanoato sintetizado por la acción de microorganismos (7,12).

Hoy por hoy estos materiales proporcionan una amplia variedad de propiedades mecánicas y tasas de degradación. Sin embargo, este hecho también da lugar a una de las principales desventajas de los materiales biodegradables en relación con sus eventuales aplicaciones y es la tendencia de sus propiedades a evolucionar a lo largo del tiempo debido su biodegradación. En todo caso es importante tener en cuenta que en algunos de estos polímeros, principalmente aquellos obtenidos mediante síntesis química solo se degradan en presencia de determinadas cepas de microorganismos y ello incrementa su rango de aplicabilidad. Entre estos últimos candidatos estarían el ácido poliláctico (PLA) y el polihidroxibutirato (PHB) (13).

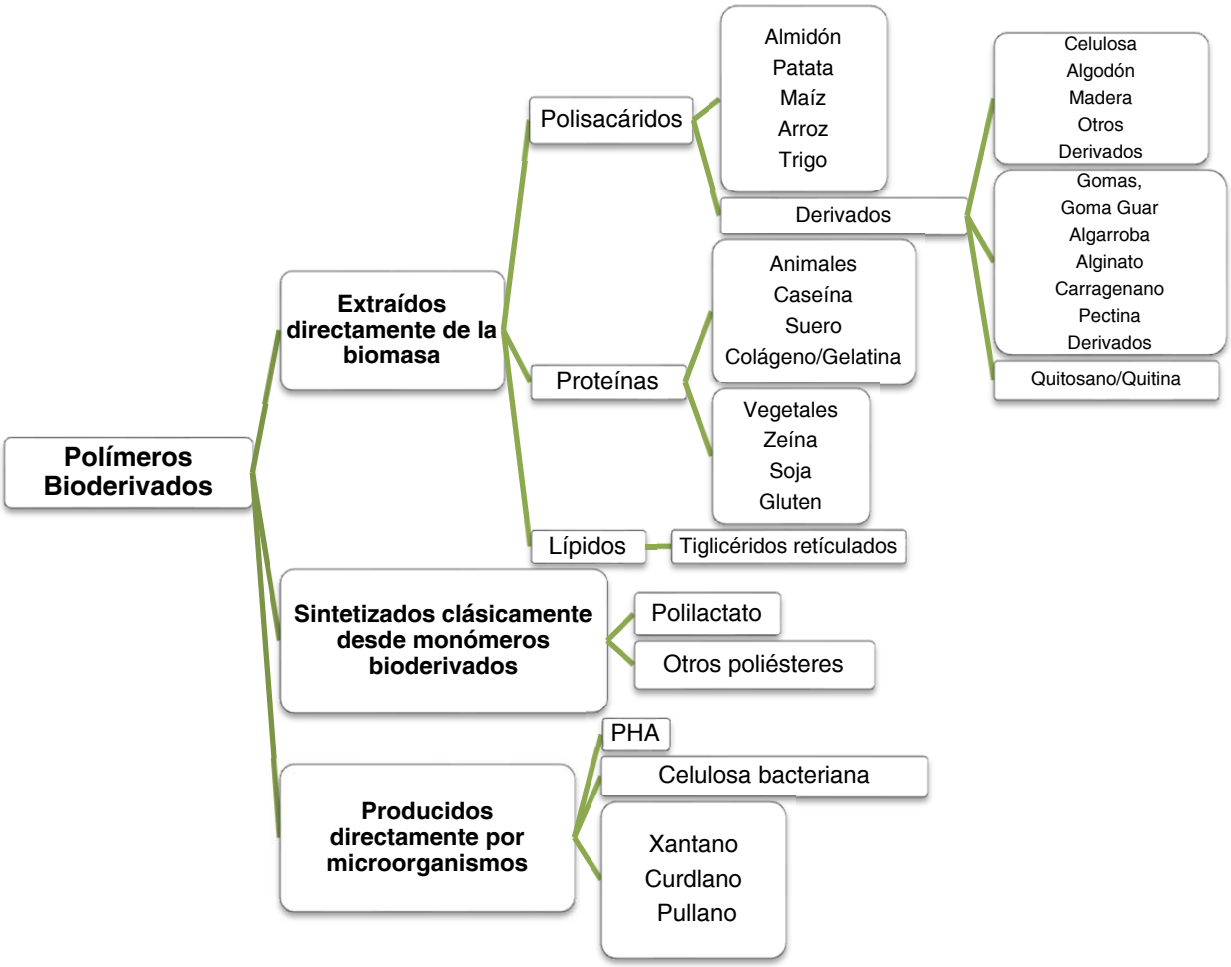


Figura 2.3. Esquema de la clasificación por su origen de los polímeros bioderivados

A continuación se realizará una breve descripción de algunos de los termoplásticos bioderivados con los que se trabaja en esta tesis. Estos materiales en conjunto cubren un enorme rango de aplicaciones y como ya se ha dicho son el ácido poliláctico (PLA), el polihidroxibutirato (PHB) y el almidón termoplástico (TPS).

**PLA**

El ácido poliláctico es un poliéster bioderivado obtenido por primera vez en 1845 por Theophile-Jules Pelouze mediante la condensación del ácido láctico (14,15). Este polímero inicialmente se dedicó únicamente a aplicaciones biomédicas, como suturas biocompatibles o para la liberación controlada de determinados fármacos a lo largo del

tiempo. El principal problema que se presentó para extender su uso a otras aplicaciones fue su elevado coste. Como ya hemos citado anteriormente, este problema sigue existiendo ya que el coste por kilogramo de PLA sigue siendo superior al de los polímeros convencionales derivados del petróleo pero tiende a igualarse dependiendo de su consumo y del precio del petróleo (16).

No fue hasta 1990 cuando la empresa Cargill Inc. descubrió un método industrialmente viable para la ruptura del anillo láctico, logrando así producir ácido poliláctico de elevado peso molecular (15,17,18). La unión de esta empresa con Dow Chemical Company dio lugar a que se comenzase con la producción a una escala significativa de resinas de PLA bajo el nombre comercial de NatureWorks™ (9,19). Este hechó resultó un hito importante en la historia del PLA. A partir de este momento las investigaciones científicas y los proyectos de desarrollo en torno a este polímero crecieron exponencialmente, aunque parte del mérito también debe atribuirse al crecimiento del movimiento verde que se produjo durante esta época, lo cual focalizó parte de la atención hacia los polímeros bioderivados y biodegradable.

La estrutura molecular del ácido láctico esta presentada en forma de modelo tridimensional y fórmula química en la Figura 2.4. El PLA es un poliéster termoplástico lineal alifático que se obtiene a partir del ácido láctico. El ácido láctico es uno de los ácidos carboxilicos más frecuentes en la naturaleza (2,15,19).

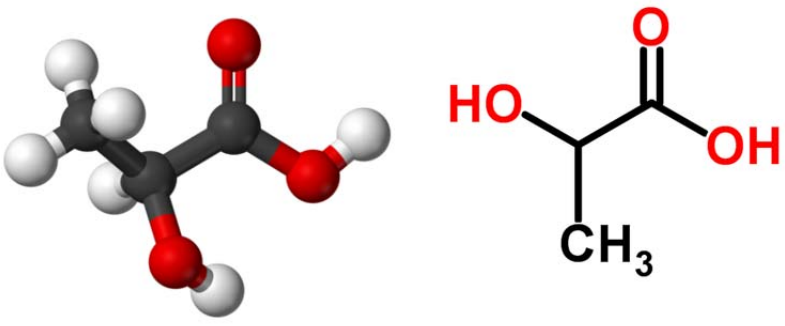


Figura 2.4. Representaciones de la molécula de ácido láctico

El PLA es uno de los polímeros biodegradable obtenidos de fuentes renovables más prometedores que existen en la actualidad, esto se debe principalmente a que sus propiedes son comparables a las de los polímeros convencionales (20). Puede ser

procesado mediante la técnicas convencionales dando lugar a productos finales (algunos de los cuales se pueden ver en la imagen de la Figura 2.5) con adecuadas prestaciones en cuanto a rigidez, transparencia, baja temperatura de termosellado y propiedades barrera (21).

Figura 2.5. Ejemplos de productos fabricados en PLA

Por norma general lo grados de PLA comerciales son en realidad copolímeros de ácido poli(L-láctico) (PLLA) y poli(D-láctico) (PDLA) que son producidos desde los L,L-láctidos y los D,L-láctidos respectivamente y cuyas estructuras químicas están representadas en las Figura 2.6 (15,22–24). Esta estructura estereoquímica supone que el PLA pueda ser modificado mediante la polimerización de diferentes mezclas de estos isómeros L- y D-. El PLA puede ser desde un polímero amorfo de elevado peso molecular con una temperatura de transición vítrea entre los 50 y los 60ºC a uno semicristalino con un rango de temperatura de fundido entre 130 y 180ºC, dependiendo de la secuencia de enantiómeros (L y D) que compongan su cadena polimérica (2,15,25).

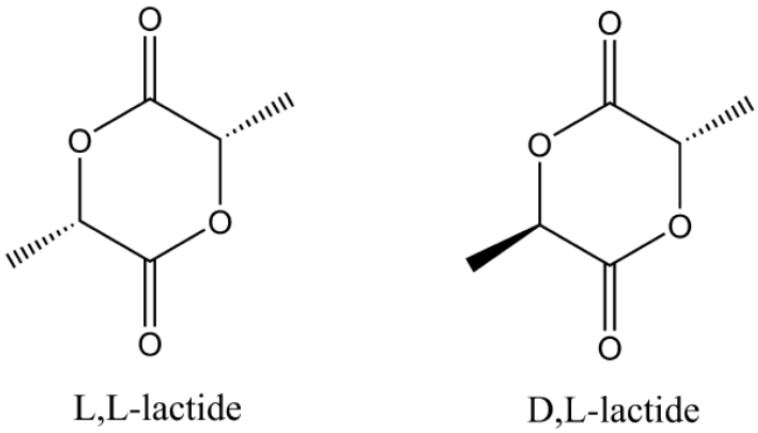


Figura 2.6. Estructura química de las moléculas de L,L-láctido y D,L-láctido (26)

El homopolímero isotáctico de PLLA, compuesto únicamente por L-láctido es un material semicristalino con un elevado punto de fusión (en torno a 160 ºC). Mientras que el copolímero de PLA con elevados contenidos del isómero D exhibe menor punto de fusión y mucha menor tendencia a cristalizar, llegando a ser completamente amorfo para contenidos mayores del 12-15% de dicho isómero D (25,27,28).

**PHB**

Los polihidroxialcanoatos (PHA) son poliésteres de diversos alcanoatos, los cuales son sintetizados por al menos 75 tipos diferentes de bacterias tanto gram-negativas como gram-positivas (29,30). Estos polímeros se almacenan en el interior de las células llegando a componer hasta un 90% del peso en seco de la célula.

Uno de los polihidroxialcanoatos más conocidos es el homopolímero de polihidroxibutirato (PHB) El monómero hidroxibutirato está representado en forma de modelo tridimensional y de fórmula química indicada en la Figura 2.7. El PHB fue descubierto en la década de 1920 por el bacteriólogo francés Lemoigne, el cual encontró un poliéster alifático, el poli(3-hidroxibutirato) en forma de componente granular, almacenado en el interior de células bacterianas (31). En el interior de las baterías estos gránulos sirven de reservorio energético para la célula, las bacterias producen el polímero en respuesta a la limitación de nutrientes de su entorno para prevenir su inanición en caso de que alguno de los elementos esenciales para la misma no se encuentren disponibles (30,31).

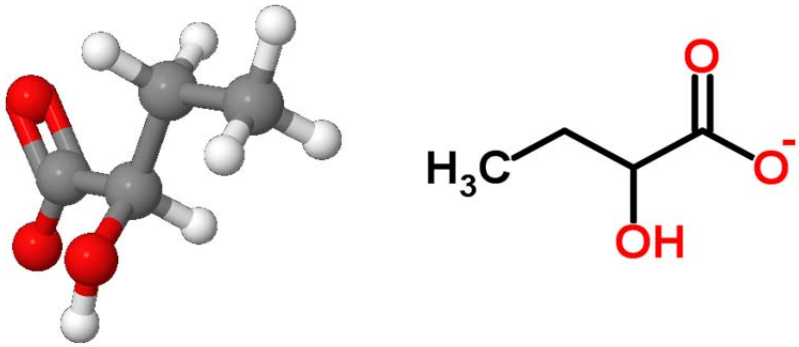


Figura 2.7. Representaciones de la molécula de hidroxibutirato

Se han producido una amplia variedad de homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de PHA aunque la mayor parte de ellos han sido a escala de laboratorio. Las bacterias que producen PHA se clasifican en dos grupos basados en las condiciones que se requieren para la síntesis (32). El primer grupo lo componen la bacterias que requieren de la limitación de algún elemento esencial como nitrógeno, fósforo, magnesio o azufre para la sintesis de PHA. En el segundo grupo se encuentran las bacterias que no requieren de la limitación de nutrientes para la síntesis de PHA y son capaces de producir el polímero durante su crecimiento. La produción de polihidroxialcanoatos a gran escala se realiza mediante ténicas de fermentación. El porceso se realiza en tres etapas: fermentación, aislamiento y purificación (2,32–34).

El PHB obtenido es un termoplastico semicristalino de gran opacidad y que sufre su descomposición térmica al alcanzar la tempertura de fundido. Este factor supone grandes complicaciones en su procesabilidad y una importante limitación para su utilidad comercial. Muchos de los esfuerzos que se están realizando actualmente se han dirigido hacia la obtención de copolímeros con mejores propiedades y resistencia térmica que el homopolímero de PHB (2,35).

**TPS**

El almidón es el almacén de polisacáridos de la los cereales, las legumbres y los tubérculos. Es una materia prima renovable y con amplia disponibilidad al ser un el producto final de la fotosíntesis de los vegetales. El almidón es la mezcla de dos sustancias, la amilosa y la amilopectina (15,36) cuyo ratio puede variar dependiendo del origen botánico del almidón. Los almidones naturales contienen entre un 15 y un 30% de amilosa y entre un 85 y un 70% de amilopectina (37,38).

Los usos convencionales del almidón incluye el procesado de comida, la producción de espesantes y la fabricación de adhesivos, procesos que se realizan mediante calor y exceso de agua (39,40). En la decada de 1980 se logró obtener piezas de almidón termoplástico (TPS) en un procesado clásico de moldeo por inyección, mezclando el almidón con una cantidad de agua cercana a la que tendría en estado natural (15%) a una temperatura por encima de los 100 ºC. El resultado fue un TPS de aspecto vidrioso, amorfo, con una temperatura de transición vítrea (Tg) en torno a los 60 ºC y con un módulo comparable al polipropileno y al polietileno de alta densidad.

El almidón termoplastico se obtiene del almidón nativo mezclando este con un plastificante. Se han estudiado muchos plastificantes incluidos el agua, el glicerol, el sorbitol, el glicol, el polietilen glicol, la urea, la glucosa, la maltosa, etc. La temperatura de transición vítrea de estos materiales depende de la naturaleza del plastificante y del contenido del mismo (41–43). La desestructuración del almidón se define como una fragmentación parcial de la estructura cristalina dentro del polisacárido. Debido a la transformación del almidón nativo en un termoplástico altamente amorfo, el nuevo material se puede volver a fundir y someter a procesos de extrusión y moldeo por inyección o compresión. Los almidones nativos pueden ser plastificados fácilmente mediante una dosificación adecuada de los plastificantes mencionados anteriormente en extrusoras de doble husillo con unos parámetros de procesado correctos (44). Cabe mencionar que las mezclas o materiales compuestos de almidón termoplástico con otros polímeros biodegradables como la policaprolactona, el alcohol polivinílico, el ácido poliláctico y el polihidroxibutirato, son muy comunes y se emplean tanto para la mejora de las propiedades del TPS como para el aumento del índice de biodegradabilidad de estos polímeros.

## 2.2. Materiales biocompatibles

La materiales biocompatibles también conocidos como biomateriales son aquellos materiales con la capacidad de no interferir, alterar, ni degradar el medio biológico con el que entran en contacto. Este término se suele aplicar principalmente a materiales médicos y quirúrgicos que van a ponerse en contacto con los tejidos del cuerpo.

Los materiales destinados a ser usados en el interior del cuerpo necesitan estar aprobados por distintas agencias reguladoras. En la Tabla 2.1 se muestran los requerimientos mínimos de los materiales para aplicaciones biomédicas entre los que se encuentran la no toxicidad, la efectividad y su posibilidad de ser esterilizados. Aunque existen diversos materiales que cumplen estos requerimientos sucede que muchos de ellos carecen de la biocompatibilidad necesaria (45).

| Requerimiento | Detalle |
|---|---|
| No toxico (bioseguro) | No pirogénico, No hemolítico, No mutágeno, No alérgeno |
| Efectivo | Funcionalidad, Rendimiento, Durabilidad |
| Esterilizable | En autoclave, Calentamiento en seco, Gas de óxido de etileno, Irradiación |
| Biocompatible | Interfacialmente, Mecánicamente, Biológicamente |

Tabla 2.1. Requerimientos para biomateriales (45)

El término biomaterial se aplica a una amplia variedad de materiales que pueden ser clasificados en 4 grupos: metales, cerámicas (que incluyen los derivados del carbono, las cerámicas vítreas y los vidrios), materiales naturales (procedentes de plantas y animales) y por supuesto los polímeros. De cualquier biomaterial se espera que en mayor o menor medida se produzcan interacciones entre éste y los organismos vivos, no obstante estas interacciones quedan incluidas dentro del concepto de

biocompatibilidad siempre que las mismas sean adecuadas para el organismo vivo receptor (46,47).

Uno de los aspectos que se ha contemplado a lo largo de este trabajo es el de producir materiales biocompatibles con base polimérica, tanto para aplicaciones médicas, como para que puedan entrar en contacto con alimentos en forma de envases[1]. Dentro de la industria biomédica los polímeros se emplean en una gran variedad de aplicaciones como son prótesis, correcciones ópticas, sustitución de tejidos, implantes u otros dispositivos, y más recientemente en la ingeniería de tejidos como implantes tipo "scaffold"[2].

Existe una gran diversidad de polímeros que cumplen los requerimientos de biocompatibilidad, formando de esta manera la mayor familia dentro de los biomateriales. Los biomateriales poliméricos se clasifican en dos grandes grupos, pudiendo ser de origen natural o sintético (47).

Los materiales biodegradables se han estudiado para aplicaciones médicas durante décadas, dado que presentan ventajas clave sobre los materiales no biodegradables incluyendo que suprimen la necesidad de retirar los implantes y poseen biocompatibilidad a largo plazo. Algunos de los polímeros biodegradables sintéticos más comunes son los poli($\alpha$-hidroxiácidos), entre los que se encuentran el ácido poliglicólico (PGA), el polidioxano (PDS) y el ácido poliláctico (PLA). Dentro de los polímeros biodegradables biocompatibles también se encuentran el PHB y otros polihidroxialcanoatos, y el TPS (13,31,48).

[1] Los requisitos para que un material pueda estar en contacto con alimentos de manera segura son inferiores a los referentes a la biocompatibilidad, de esta manera cualquier material considerado biocompatible puede considerarse apto para el contacto con alimentos.

[2] Los implantes tipo "scaffold" (del inglés andamio) son materiales celulares introducidos en el cuerpo, con el fin de que estos sirvan de andamio para que un tejido dañado pueda regenerarse creciendo a través de ellos. Con el paso del tiempo el organismo absorberá el material del que se compone el implante permitiendo a la regeneración total de la zona dañada.

Los biomateriales poliméricos sintéticos van desde los materiales hidrófobos, no absorbentes de agua tales como la goma de silicona (SR), polietileno (PE), polipropileno (PP), polietilentereftalato (PET), politetrafluoroetileno (PTFE), polietilen vinil acetato (EVA), polimetil metacrilato (PMMA), a materiales más polares como el cloruro de polivinilo (PVC), ácido poli(láctico-co-glicólico) (PLGA), poliamidas, a materiales capaces de absorber agua como el polihidroxietil metacrilato (PHEMA) e incluso a materiales solubles en agua como polietilen glicol (PEG) (49,50).

Los biopolímeros no biodegradables tienen ciertas ventajas sobre los biodegradables, entre las que destacan sus buenas propiedades mecánicas y su estabilidad lo largo plazo. Como polímero no biodegradable, el copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), posee propiedades mecánicas adecuadas, biocompatibilidad y hemocompatibilidad tanto en aplicaciones biomédicas como sondas, implantes o prótesis. Además es un material con aplicaciones en otros sectores industriales en su uso como adhesivo, fabricación de films, espumas, suelas de zapatillas, etc. Se han desarrollado diversos biomateriales a partir de sus compuestos (51–53).

**EVA**

El etilvinilacetato es un polímero termoplástico conformado por unidades repetitivas de etileno y acetato de vinilo. Fue sintetizado y patentado en 1930 por ICI en Gran Bretaña, curiosamente en el mismo laboratorio en el que fue creado años atrás el propio polietileno (54). La fórmula química del EVA se muestra de manera esquemática y en modelo tridimensional en la Figura 2.8.

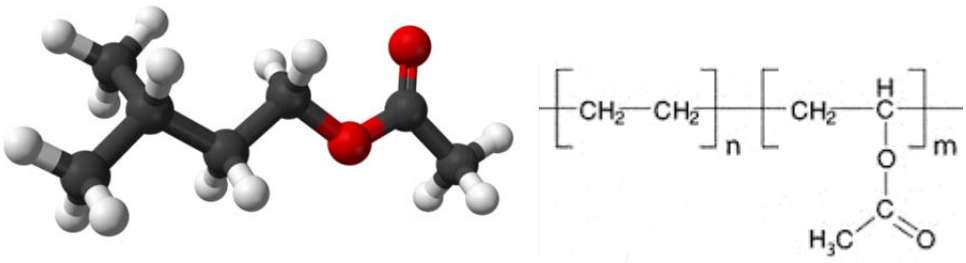


Figura 2.8. Representaciones de la molécula del copolímero de EVA

Inicialmente sólo era posible la obtención del copolímero con bajos niveles de acetato de vinilo, pero de desde 1950 hasta el presente la variedad de copolímeros de EVA que se pueden sintetizar se ha ampliado enormemente, siendo esto reflejo de la

versatilidad y de las múltiples aplicaciones a las que se puede destinar este material. El término “copolímero de EVA” abarca una diversa familia de materiales cuyas propiedades dependen del contenido de acetato de vinilo (54).

El copolímero se puede obtener mediante diversas técnicas: polimerización en masa, disolución o procesos de emulsión, estos últimos sueles emplearse cuando se desean obtener copolímeros con contenidos de acetato de vinilo superiores al 60% en peso, sin embargo es una técnica que no suele utilizarse normalmente.

La polimerización en masa es la técnica más comúnmente usada para producir copolímeros de EVA con hasta un 50% en peso de acetato de vinilo. La reactividad de los monómeros producidos afecta a la homogeneidad del copolímero producido En el caso del acetato de vinilo y el etileno, la reactividad de ambos es muy similar, por lo que ambos se consumen a la misma velocidad generando que no haya grandes cambios en la composición del copolímero. El que ambos monómeros se consumen a idéntica velocidad hace que la composición del copolímero dependa de la alimentación del monómero. La reacción de polimerización es fuertemente exotérmica y las temperaturas deben ser controladas en un intervalo entre 150 y 250 ºC. El peso molecular máximo del copolímero de EVA disminuye progresivamente a medida que se aumenta el contenido de acetato de vinilo en la composición (54,55).

La técnica de polimerización por disolución es mucho menos común que la polimerización en masa, y se emplea para la producción de copolímeros de EVA con contenidos de acetato de vinilo entre el 20 y el 50%. En principio esta técnica es muy similar a la anterior, con la diferencia de que es necesario un proceso adicional de disolución con la consiguiente posterior retirada del disolvente. Los disolventes que típicamente se emplean suelen ser tolueno, benceno, metil acetato etc. Este proceso permite obtener pesos moleculares relativamente elevados en un rango de contenido de acetato de vinilo entre el 20 y el 50% en peso (54).

El EVA posee una temperatura de reblandecimiento relativamente baja y una baja viscosidad en fundido, esto permite que tenga un gran procesabilidad. La transparencia del EVA varía según su composición pero en láminas delgadas posee siempre una elevada transparencia. Su dureza es muy baja, pudiendo ser rayado con la uña, aunque esta propiedad puede variar dependiendo del peso molecular y la

cristalinidad del copolímero. Es un material con un módulo de flexión muy bajo, lo que conlleva una baja rigidez que disminuye con el aumento del contenido de acetato de vinilo. Por lo tanto tiene un comportamiento mecánico similar a las gomas y los cauchos con la diferencia de que el EVA no recupera completamente la forma cuando es sometido a elongaciones por encima del 100% (56).

El EVA es menos estable tanto térmica como químicamente que el polietileno de baja densidad, pudiendo degradarse por dos mecanismos: la oxidación y la eliminación de ácido acético. Sin embargo este problema es mínimo mientras se procese a temperaturas por debajo de los 210 ºC. La luz ultravioleta también puede causar foto-oxidación, sin embargo este problema también puede solucionarse mediante la incorporación de negro de humo u otros estabilizadores UV. Otra característica es que este copolímero puede entrecruzarse mediante irradiación con rayos $\gamma$ o haces de electrones (54,57).

El EVA puede ser procesado con los equipos estándar de la industria de plásticos. Únicamente es necesario tener en cuenta que debido a la flexibilidad del copolímero ciertas geometrías de moldes en la inyección pueden generar problemas y que durante la extrusión lo perfiles son más complicados debido a su naturaleza elástica (52). Es muy común el uso de EVA como recubrimiento de cables, en forma de láminas o películas, mangueras y tubos, sondas renales, y en forma espumada en tapones para los oídos, juguetes o suelas de calzado deportivo, etc. (53,58–60).

## 2.3. Uso del almidón como carga en compuestos de base polimérica

Como ya se mencionó anteriormente, el almidón es un polisacárido formado por dos moléculas: la amilosa y la amilopectina. La primera es una molécula lineal de 1 a 4 carbonos unidos por unidades $\alpha$-glucosilo mientras que la amilopectina presenta múltiples ramas unidas a la cadena principal por de 1 a 6 enlaces. El almidón también posee en su composición diferentes elementos menores como lípidos, proteínas, ácidos grasos y esteres de fosfato. Es un material que se extrae de los amiloplastos de las células vegetales. En ellos se encuentra densamente empaquetado en forma gránulos semicristalinos con una densidad de cerca de 1500 kg/m$^3$ (Figura 2.9). El almidón es el reservorio energético de lo vegetales ubicándose en la raíces, tallos y hojas, y en las semillas para realizar el aporte energético durante la germinación (36,38).

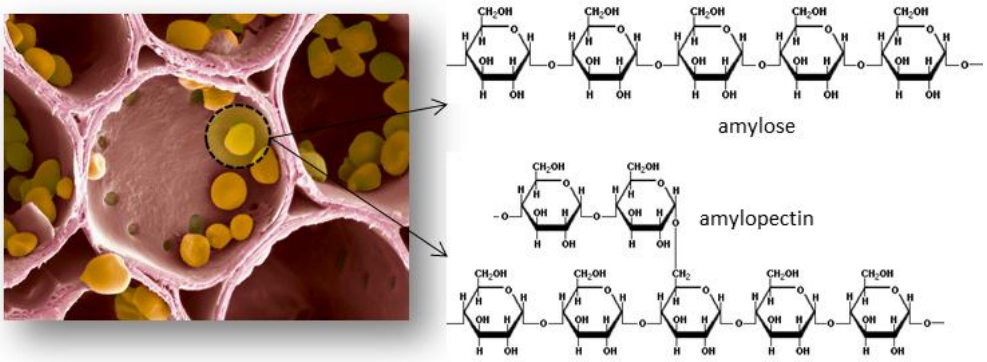


Figura 2.9. Gránulos de almidón en el amiloplasto y estructura química de la amilosa y la amilopectina

La extracción del almidón de los vegetales se realiza mediante sedimentación, centrifugación y filtración. Dependiendo del origen la morfología de los gránulos de almidón puede variar entre esférica, oval, poligonal, forma de disco o alargados con tamaños entre 1 y 100 µm de diámetro (36). La morfología de los gránulos de almidón empleados en esta investigación se muestra en la Figura 2.10; en este caso se trata de un almidón de maíz, con geometría de grano irregular y angulosa y un tamaño de partícula en torno a las 20 µm.

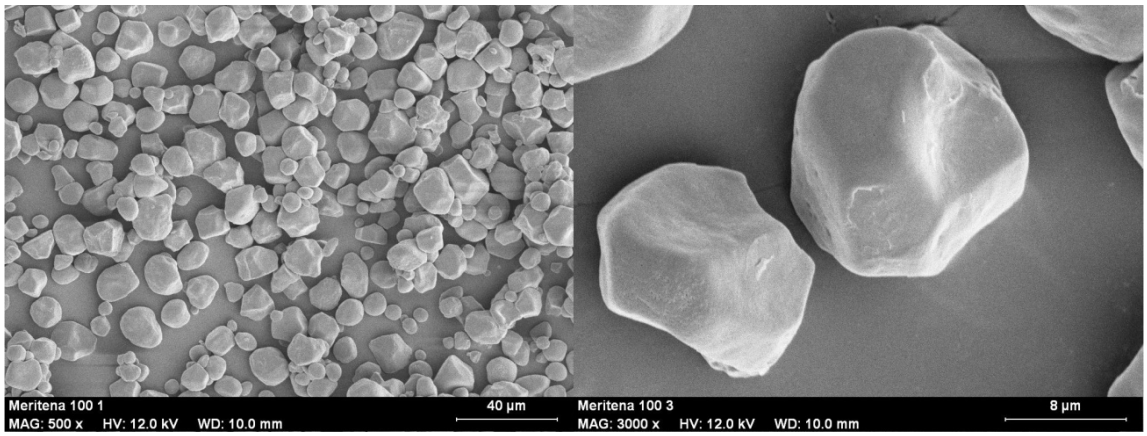


Figura 2.10. Granos de almidón de maíz (Meritena 100) usados en este trabajo visualizados mediante SEM a diferentes magnificaciones

El almidón es un material semicristalino cuya cristalinidad puede variar de un 15 a un 45% (36). En el modelo que se muestra en la Figura 2.11 se describe la estructura interna de los gránulos de almidón. En este modelo el gránulo de almidón consiste en capas concéntricas de 120 a 400 nm de espesor, que alternan zonas semicristalinas de baja densidad y zonas cristalinas de alta densidad. Estas capas, a su vez, están conformadas por laminillas de aproximadamente 10 nm de espesor, que se organizan en estructuras pseudo-esféricas llamados “blockets”. Los poros presentes en la superficie de los gránulos del almidón son las aberturas externas de los canales interiores del gránulo (38,61).

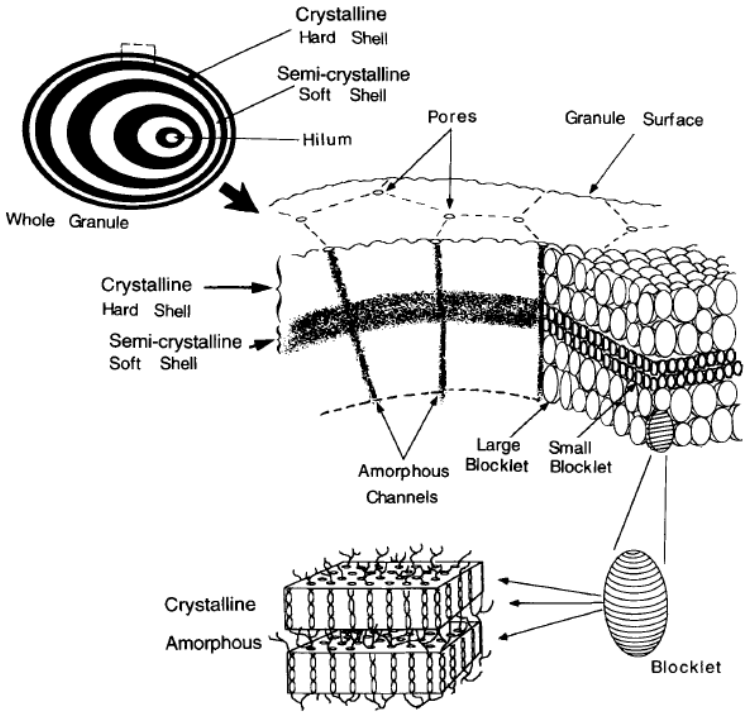


Figura 2.11. Modelo de organización de la estructura del grano de almidón

El almidón ha sido investigado ampliamente para la fabricación potencial de productos tan diversos como bolsas solubles en agua, para detergentes e insecticidas, bolsas desechables o liberación controlada de fármacos y otros accesorios médicos (62). El almidón nativo, como ya se ha mencionado, puede ser convertido en almidón termoplástico en presencia de un plastificante por efecto de la temperatura y la cizalla (41,42). Por desgracia el TPS presenta grandes desventajas como pueden ser su fuerte carácter hidrófilo o sus pobres propiedades mecánicas con respecto a los polímeros convencionales (63) y ello complica sus aplicaciones para fines como podría ser el envase de alimentos (64).

Para solventar estas deficiencias se suelen plantear dos enfoques. El primero es la mezcla del almidón con polímeros biodegradables como el PLA, la policaprolactona o polihidroxialcanoatos (65). El elevado precio de estos polímeros y la baja miscibilidad a nivel molecular entre estos y el almidón termoplástico, son serios inconvenientes. El segundo enfoque supone la adición al TPS de cargas que mejoren sus propiedades, como son aditivos minerales, celulosas, fibras naturales y gránulos del propio almidón. Las propiedades químicas de estos aditivos y de almidón termoplástico en principio generan una buena interacción (64,66).

Por otro lado, el almidón ha generado un renovado interés en su uso como carga dentro de otros polímeros (67,68). Los materiales compuestos con almidón granular dentro de su composición, poseen mejores índices de biodegradabilidad; no obstante el problema de compatibilidad del almidón con la mayoría de los polímeros, sigue penalizando las propiedades mecánicas de los materiales compuestos finales. Una de las soluciones plateadas para este problema consiste en la modificación del almidón con la inserción de diversos monómeros como la acrilamida (69), acrilonitrilo o metacrilato de metilo (67).

Tharoke et al. han trabajado en la mejoras de materiales compuestos de polietileno con almidón modificado. La modificación del almidón la llevaron a cabo mediante el tratamiento con ftalato, proceso de esterificación que hace disminuir la biodegradabilidad del almidón. Los materiales con almidón modificado generados por estos autores presentaron mejoras en su propiedades mecánicas respecto a los materiales de almidón sin modificar (67).

Dentro del grupo CellMat existe ya experiencias previas en el uso de almidón nativo como carga en polímeros. En los trabajos desarrollados por Simoes et al. se incorporó almidón nativo y látex natural a polifluoruro de vinilideno (PVDF), un polímero de altas prestaciones con un gran estabilidad química, consiguiendo incrementar el índice de biodegradabilidad de los materiales compuestos (70,71).

Rodríguez-Pérez et al. estudiaron la producción de espumas a partir de materiales compuestos de EVA y almidón nativo de maíz. Para la producción de dichas espumas se usó azodicarbonamida como agente espumante mediante un proceso de moldeo por compresión mejorado. En este trabajo se pudo observar la buena compatibilidad entre la matriz de EVA y el almidón, así como la efectividad del almidón como carga. De hecho este material permitió controlar la morfología y propiedades del material celular resultante mediante la modificación de las proporciones de carga utilizada (58).

También se obtuvieron importantes mejoras en lo que se refiere a biodegradabilidad de los materiales compuestos (Ver figura 2.12). Es especialmente te remarcable que para los materiales con cantidades de almidón superiores al 70% en peso, los materiales compuesto pudieron ser considerados compostables de acuerdo

con la norma ASTM D6400, al alcanzar valores de biodegradación por encima del 60 % a los 100 días[3] (58).

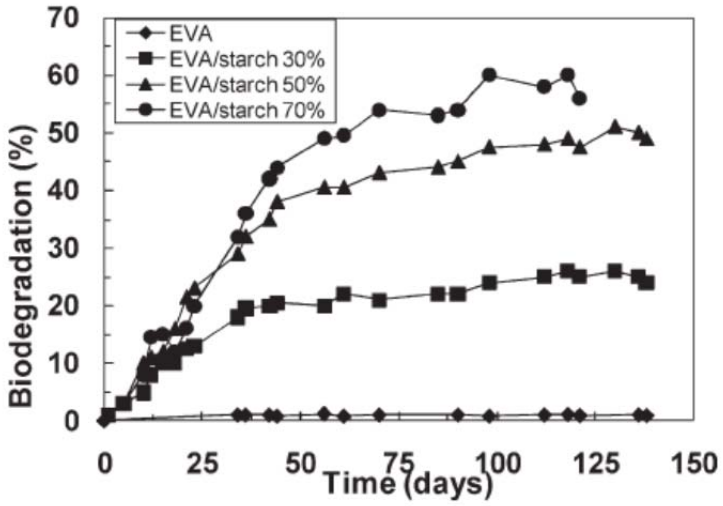


Figura 2.12. Resultados de los experimentos de biodegradación de Rodríguez-Pérez et al. (58)

Uno de las principales mejoras de nuestro trabajo respecto a lo encontrado en la bibliografía, radica en la posibilidad de obtener compuestos celulares espumados mediante procesos físicos. El uso de azodicarbonamida como agente espumante tiene grandes ventajas pero los residuos que quedan en el material tras el proceso de espumado generan problemas de biocompatibilidad. Otro tipo de agentes espumantes químicos comerciales como los compuestos denominados Hydrocerol presentan menos problemas de biocompatibilidad por estar compuestos por bicarbonato de sodio y ácido 2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxílico, también conocido como ácido cítrico. No obstante la descomposición del hydrocerol genera principalmente dióxido de carbono y agua, pudiendo ser esta agua liberada un problema en los materiales con almidón al gelatinizarlo o con PLA pudiendo hidrolizarlo.

[3] La norma ASTM D6400 dictamina que para considerar biodegradable un material este debe este debe convertirse en un 60% en $CO_2$ antes de 180 días.

El proceso de espumado físico por disolución de $CO_2$ resuelve estas dificultades, no afectando a la biocompatibilidad del material, ni alterando el almidón presente en su composición.

## 2.4. Espumado por disolución de $CO_2$

Por diversos motivos la técnica de espumado por disolución de $CO_2$ es de gran interés dentro la ingeniería de materiales. En primer lugar es un proceso escalable a nivel industrial, en segundo lugar se trata de un proceso de espumado físico que no requiere de reacciones químicas, ya que el crecimiento de la espuma se realiza por la expansión del $CO_2$ que se ha difundido previamente en el material. Esto produce que sea un proceso limpio en el que no quedan residuos del agente espumante en el material final, por lo cual se puede emplear para la fabricación de productos biomédicos y para embalaje de alimentos (72).

Este proceso de espumado requiere de varias etapas como se puede observar en la Figura 2.13. En primer lugar se realiza la etapa de presurización dentro de un autoclave, introduciendo el $CO_2$ a alta presión junto con el polímero. Durante esta etapa el gas se introduce intersticialmente dentro del material por un proceso de difusión, el cual se completa al cabo de un determinado tiempo que depende de la presión, la temperatura, la naturaleza del material y las dimensiones de la pieza. Cuando se alcanza la saturación del gas dentro del polímero, se relaja la presión y se procede a la expansión bien calentando el polímero saturado en un horno o bien mediante un baño termostatizado. En ocasiones se realiza una etapa de desorción, previa a la expansión, dejando reposar la muestra para eliminar una determinada cantidad del $CO_2$ absorbido de las zonas cercanas a las pieles superficiales.

El proceso de espumado por disolución de $CO_2$ es una técnica que se ha empleado frecuentemente en la producción de espumas microcelulares. Se trata de un proceso que permite controlar de la porosidad y el tamaño de celda del material celular final. Los parámetros clave que se deben controlar en este proceso son:

- En primer lugar, para controlar la cantidad de gas disuelto en el polímero, la presión de saturación, el tiempo de saturación y la temperatura de saturación.
- En segundo lugar para controlar las características de la estructura celular del material final, la velocidad de despresurización, el tiempo de desorción, la temperatura de espumación y el tiempo de espumación (73).

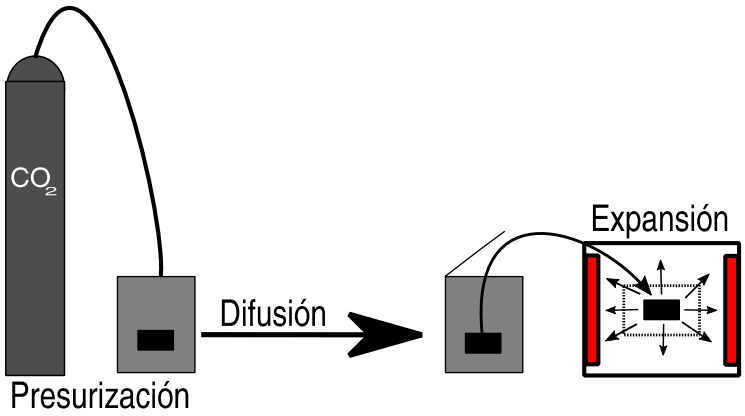


Figura 2.13. Proceso de espumado por disolución de $CO_2$

Hoy en día el uso del $CO_2$ como agente espumante no se encuentra limitado únicamente a los laboratorios de investigación. Su uso, especialmente en estado supercrítico, se ha implementado a escala industrial por compañías como Thar Technologies, Trexel, DuPont o Ferro (72).

Un fluido supercrítico se define como una sustancia cuya presión y temperatura se encuentra por encima de los valores críticos (Figura 2.14). Una sustancia en estado supercrítico posee la viscosidad de su estado gaseoso combinada con la densidad de su estado líquido, dotándola, como consecuencia, de una excelente capacidad de difusión. Los fluidos supercríticos han sido utilizados de manera efectiva para modificar polímeros como plastificantes, para formar compuestos de varios polímeros, para la producción de espumas y en procesos de síntesis (74–77).

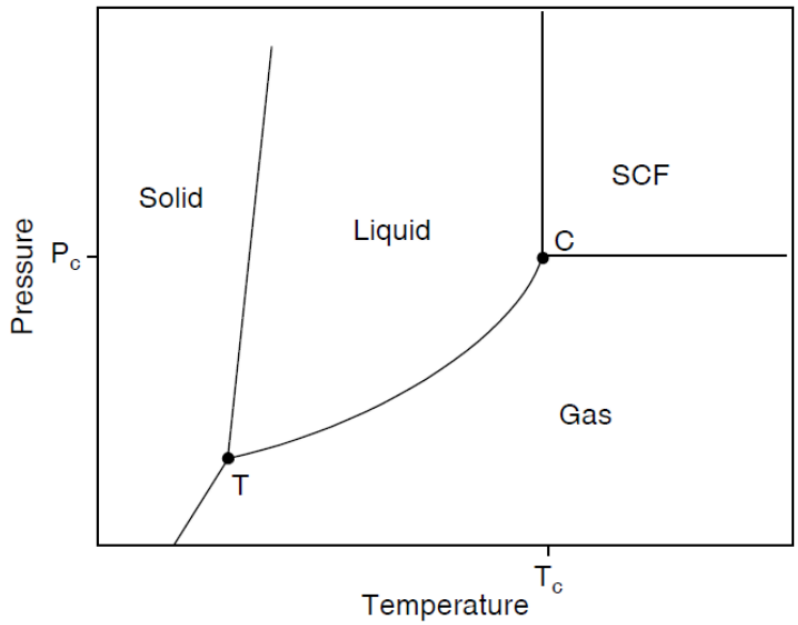


Figura 2.14. Diagrama de fases de presión y temperatura: T, punto triple; C, punto crítico

El dióxido de carbono es una sustancia limpia y versátil, que representa una alternativa prometedora a otros productos orgánicos nocivos. No es tóxico, no es inflamable, es químicamente inerte y es barato. Sus condiciones supercríticas son fáciles de alcanzar y se puede retirar de un sistema simplemente con la despresurización. Muchos polímeros lo absorben con facilidad y se plastifican en su presencia permitiendo el procesado a bajas temperaturas. El dióxido de carbono supercrítico es además un buen disolvente polar para muchos compuestos no polares (y algunos polares) de bajo peso molecular y algunos polímeros (78,79). Para los polímeros de elevado peso molecular es un disolvente muy pobre, sin embargo es capaz de difundir fácilmente en estos polímeros (80,81).

El punto crítico del dióxido de carbono se encuentra a 31 ºC y 7.4 MPa. Por debajo de este punto, se puede mantener el $CO_2$ líquido con presiones relativamente bajas (alrededor de 6.55 MPa a 25 ºC). Por encima de 31 ºC el dióxido de carbono será muy difícil de licuar a cualquier presión. El $CO_2$ subcrítico en fase líquida se comporta de manera muy similar a cualquier otro líquido (78). El uso de $CO_2$ subcrítico es común en procesos de espumado de polímeros, sin embargo el tiempo de procesado es mucho mayor que con el gas en estado supercrítico debido a la menor transferencia de masa que se produce en condiciones subcríticas frente a las condiciones supercríticas (82).

Jacobs et al. estudiaron el procesos de producción de espumas de EVA por disolución de $CO_2$ en condiciones supercríticas. Obtuvieron un aumento de la absorción de gas a bajas temperaturas y sus cinéticas de absorción revelaron que el coeficiente de absorción no depende la presión de saturación. Determinaron que para condiciones de espumado en las que la temperatura se encontraba por debajo de la temperatura de fusión del EVA todas las espumas obtenidas tenían estructuras microporosas de celda abierta. Un aumento en la presión de saturación generaba una reducción del tamaño de poro de la estructura, a su vez el aumento de la temperatura generaba espumas con mayor densidad y menor tamaño de poro. El espumado a temperaturas por encima del punto de fusión del EVA generaba que la estructura celular fuera inestable y diese lugar al colapso después de la expansión (81).

EL uso de $CO_2$ subcrítico como agente espumante para materiales basados en PLA, fue estudiado por Wang et al. que contemplaron diversos efectos del uso del $CO_2$ sobre la matriz polimérica de PLA. El $CO_2$ puede tener un efecto plastificante sobre ciertos polímeros y en el caso del PLA hace aumentar la proporción de fase cristalina. Este fenómeno es importante en el PLA debido a que una mayor cristalinidad modifica sus propiedades. El PLA puede cristalizar con la temperatura, al estar sometido a esfuerzos mecánicos y mediante la disolución de un gas. Un aumento de la cristalinidad puede reducir la biodegradabilidad del polímero, alterar su reología, aumentar su rigidez, e incrementar sus propiedades de barrera (73).En la figura 2.15 se puede ver como los resultados de Wang muestran alteraciones en la cristalinidad del PLA en los diferentes procesos.

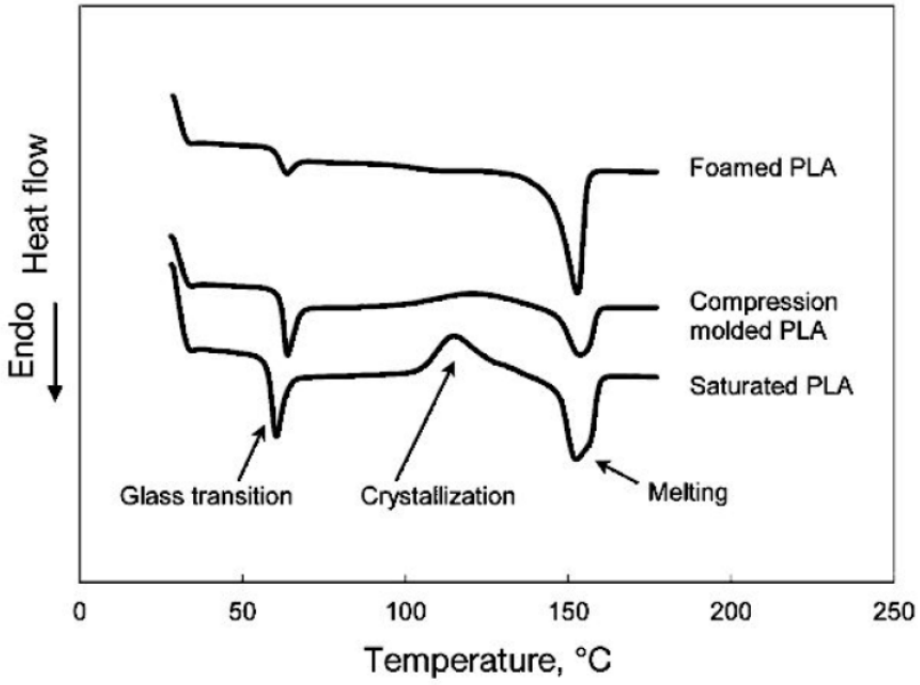


Figura 2.15. Termogramas de DSC del PLA en diferentes etapas del espumado en estado sólido con el polímero saturado a 2MPa (73)

Wang et al. también obtuvieron como resultado de sus experiencias que existe una relación entre la presión de saturación de $CO_2$ y la cristalinidad del PLA, existiendo un salto en el aumento de la cristalinidad respecto a la presión (a presión entre 2 y 3 MPa). Estos resultados como se puede observar en la figura 2.16 concuerdan con los resultados obtenidos por otros autores (83,84)

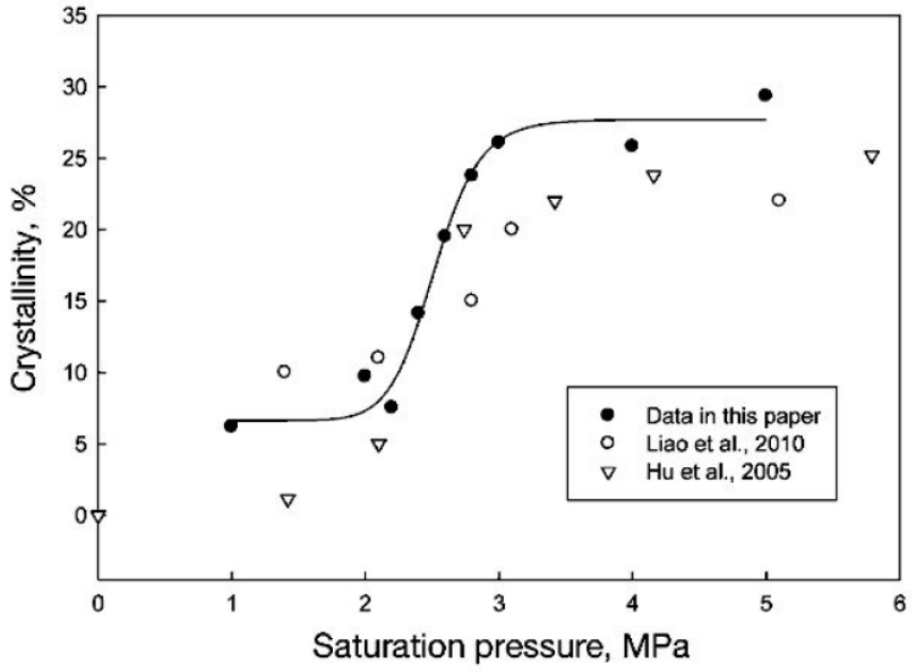


Figura 2.16. Gráfico de la cristalinidad del PLA en función de la presión de saturación del $CO_2$ tras haber alcanzado el equilibrio de absorción de gas (73)

El proceso de espumado de PLA en condiciones subcriticas genera un menor aumento de la cristalinidad del polímero, sin embargo se requieren grandes tiempos de saturación para llegar al equilibrio (en algunos casos más de 120 horas) (73).El estudio del aumento de la cristalinidad del PLA con el aumento de la presión de saturación también fue llevado a cabo Liao et al. con resultados muy similares. También encontraron que la densidad de la espuma, la densidad celular y el tamaño de poro de las espumas de PLA son dependientes de la cristalinidad del polímero, de la presión y de la temperatura (85).

En otro trabajo de Wang et al. en que desarrollaron espumas de PLA por disolución de $CO_2$ combinaron los aspectos tradicionales de esta técnica con el uso de ultrasonidos durante la expansión. Mediante esta técnica lograron incrementar la interconexión de la estructura celular y de este modo aumentar el contenido de celda abierta. Los resultados de este estudio fueron la obtención de materiales celulares biodegradables en PLA con elevado contenido de celda abierta, aptos para aplicaciones en ingeniería de tejidos gracias a que se obtuvieron sin el uso de disolventes orgánicos (86).

En la presente tesis se ha trabajado con dos materiales distintos para la obtención de materiales celulares por disolución de $CO_2$. En el EVA se emplearon condiciones subcríticas debido al elevado coeficiente de absorción que posee. Esto permite que incluso para bajas presiones los tiempos de absorción del $CO_2$ no sean elevados. Bajo las condiciones en las que produjeron las espumas de EVA los contenidos de celda abierta fueron relativamente bajos, por lo que se incorporó el uso de la sonicación como medio para romper las paredes de las celdas. También se introdujo el uso de almidón nativo como partículas nucleantes para mejorar de la estructura celular e incrementar la biodegradabilidad.

El proceso de disolución del $CO_2$ en el PLA se realizó bajo condiciones supercríticas lo que permitió acortar los tiempos de saturación. Debido a que esto da lugar a un incremento de la cristalinidad y el consiguiente descenso de la biodegradabilidad, se introdujo el almidón nativo como carga. El efecto que se buscaba fue la modificación de las propiedades de la matriz, principalmente el aumento de los índices de biodegradabilidad.

## 2.5. Espumas poliméricas con partículas sólidas en su composición

Un material celular consiste en una estructura de dos fases, una de ellas es la fase gas que se encuentra dispersa a lo largo de una fase sólida continua. Los materiales celulares posen un rango de aplicación distinto de los materiales sólidos a partir de los cuales se obtienen, esto se debe a la modificación de su densidad, módulo de elasticidad, conductividad térmica y resistencia a la compresión entre otras propiedades (87,88) (Figura 2.15).

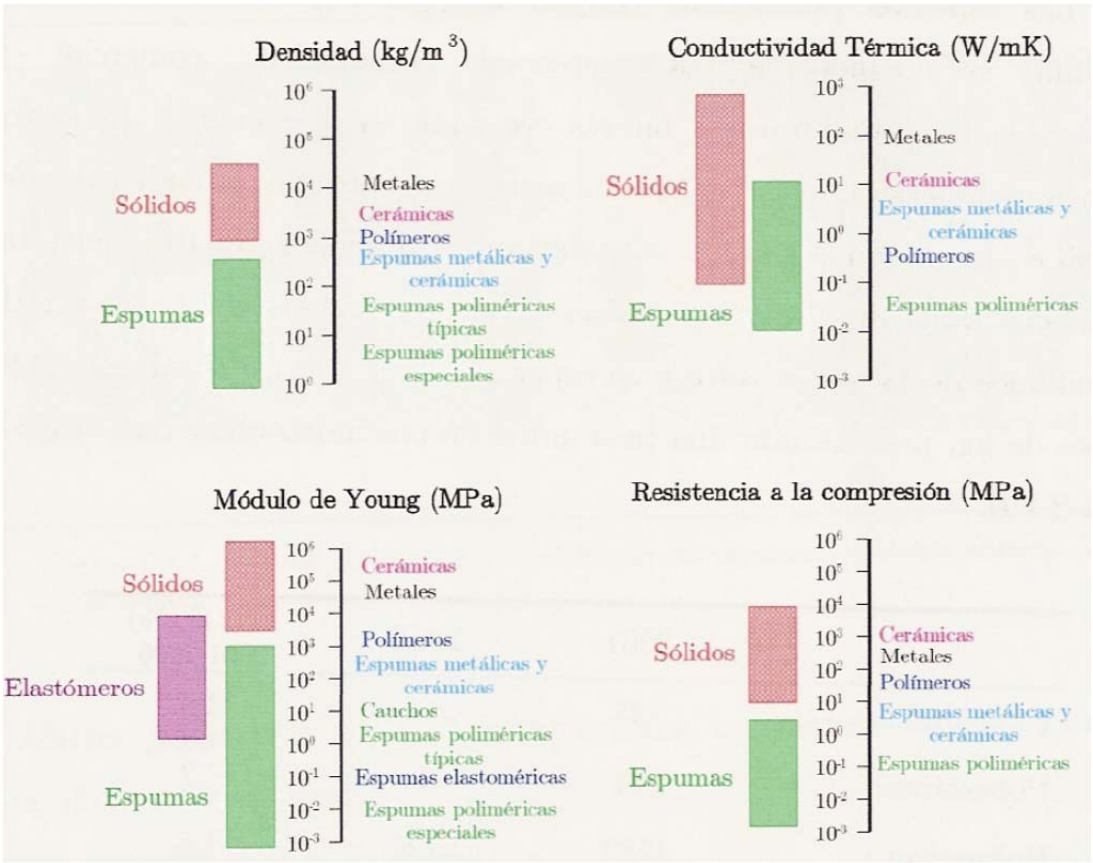


Figura 2.15. Comparativa entre valores típicos de la densidad, módulo de elasticidad, conductividad térmica y resistencia a la compresión para metales, polímeros, cerámicas y materiales celulares fabricados a partir de estos sólidos (88)

Dentro de la industria de los polímeros es habitual es usos de cargas con distintos objetivos. El uso de estas cargas puede verse enfocado a la reducción de costes mediante el uso de materiales de un precio inferior al del polímero puro, por ejemplo talco o carbonato cálcico ($CaCO_3$) o con el fin de modificar las propiedades del

material dotándole de prestaciones mejoradas. Un ejemplo de esto último podría ser el uso de hidróxidos de magnesio o de aluminio en polímeros como el polietileno de baja densidad (LDPE) o EVA, para la obtención de compuestos no halogenados con alta resistencia al fuego (89). Estos polímeros cargados pueden ser empleados en el interior de paneles sándwich, en el sector de la construcción para edificación resistente al fuego o en el recubrimiento de cables eléctricos.

Es muy común el uso de polímeros cargados con fibras de vidrio o de carbono. Estas fibras poseen una alta resistencia a la tracción y una rigidez elevada (50 y entre 20 y 150 veces mayor respectivamente que la matriz polimérica), dotando al material compuesto de una resistencia y módulo elevados, combinado con una baja densidad. (90).

Los materiales compuestos espumados se refuerzan a menudo con fibras (91), y partículas minerales o metálicas, y fibras (92). Este proceso modifica la matriz polimérica pudiendo dar lugar a un incremento de la rigidez de la matriz y un incremento de la densidad final de la espuma. El tipo y tamaño de partícula, su dispersión en la matriz, así como la interfase entre polímero y partícula sólida influirán en gran medida en las propiedades mecánicas del material celular final (89).

La presencia de cargas minerales en el interior de la matriz polimérica altera el proceso de espumado y ejerce un efecto sobre la estructura celular obtenida. Es habitual que las partículas actúen como agentes nucleantes. Además puede suceder que la estabilidad de la espuma en estado fundido mejore con la presencia de las cargas y que el drenaje de las paredes se ralentice generando espumas más estables en estado fundido (93).

Un caso particular dentro de las cargas en polímeros es el caso de las nanocargas. Este tipo de aditivación se ha comenzado a utilizar en los últimos años dando lugar a la aparición de los denominados nanocompuestos. Estas nanocargas que engloban desde partículas minerales hasta fibras, tienen al menos una de sus dimensiones geométricas en la escala nanométrica.

El impacto de los nanocompuestos se ha visto reflejado en la ingente cantidad de literatura que ha surgido en torno a ellos, englobando libros, patentes y artículos científicos (94–105). Las nanopartículas se clasifican, como podemos ver en la figura

2.16, en tres grupos en atención a su morfología, comenzando por las esféricas (nanopartículas de sílice y óxido de titanio entre otras), las tubulares (nanofibras, nanotubos de carbono y sepiolitas entre otras) y las laminares (como grafenos y montmorillonitas) (99).

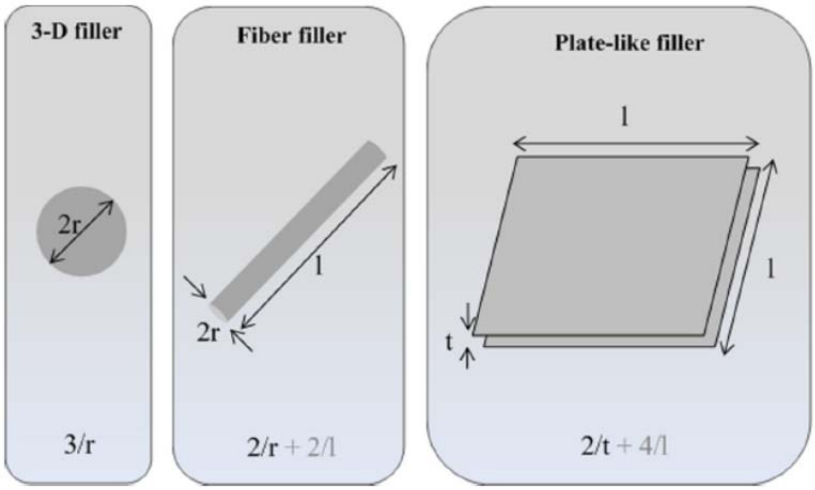


Figura 2.16. Geometrías más comunes de las cargas y sus respectivos coeficientes de su área de superficie-volumen (26)

La característica clave de estas partículas frente a las convencionales radica en su elevada superficie específica en relación con su volumen, lo cual genera que muchos de los efectos de las cargas sólidas en polímeros se vean incrementadas de forma significativa (104). Pequeños porcentajes en masa de nanopartículas pueden modificar enormemente la morfología y el comportamiento de los compuestos poliméricos alterando su cristalinidad, comportamiento reológico y producir mejoras en las propiedades mecánicas, en la estabilidad dimensional y térmica, o mejorar las propiedades barrera (95–97,100,104).

No obstante uno de los principales problemas que presentan las nanocargas es su mayor dificultad para lograr un alto grado de dispersión en la masa, y una buena compatibilización con la matriz polimérica, lo cual depende tanto de la naturaleza de la carga como de la matriz. No lograr esto puede afectar al material compuesto produciendo incluso una disminución de sus propiedades (100,104).

Para lograr una buena dispersión en los materiales compuestos poliméricos es fundamental la técnica de mezclado. Habitualmente se emplea el mezclado en estado

fundido, que consiste en añadir las cargas a la matriz polimérica cuando esta está fundida y sometida a esfuerzos mecánicos en el interior de una extrusora o de un mezclador interno. Los esfuerzos de cizalla pueden ayudar a exfoliar, en el caso de las cargas laminares, o a romper los agregados, en el caso de los otros tipos de carga (98,105). La mejora de la compatibilidad se suele realizar normalmente mediante la funcionalización en superficie de las nanopartículas o la adición de compatibilizantes mezclados con la matriz polimérica (98).

Los efectos de estas nanopartículas son mucho más complejos cuando consideramos los materiales celulares (104). Estos nanocompuestos poliméricos celulares (91,106) son resultado de combinar el efecto de las nanopartículas sobre la matriz polimérica con su potencial efecto sobre el proceso de espumado, afectando a la nucleación y el crecimiento de las celdas (106). De esta manera en algunos casos se da una sinergia entre la mejora de las propiedades de matriz polimérica y la mejora de la estructura celular (91,106).

Como cabría esperar en los últimos años han surgido cada vez más investigaciones sobre el uso de nanopartículas en la formulación de biopolímeros (26,101). Los efectos de las nanocargas en los polímeros biodegradables son por lo general muy similares a los que se producen en los polímeros convencionales, sin embargo algunas de las modificaciones que sufren los polímeros como los cambios en la cristalinidad o la propia presencia de la carga, pueden afectar a la degradación del polímero o limitar sus aplicaciones (26).

Las sepiolitas ($(Si_{12})$ $(Mg_8)$ $O_{30}$ $(OH)_4$ $(OH_2)_4$ $8H_2O$) (107) son un tipo de nanoarcillas de forma acicular cuya estructura podemos observar en la figura 2.17. Desde hace algún tiempo se han empezado a evaluar en la fabricación de nanocompuestos poliméricos. Sus efectos han sido estudiados en los polímeros convencionales como el polietileno, ayudando a mejorar su comportamiento reológico, su estabilidad térmica y su comportamiento frente al fuego (56,108).

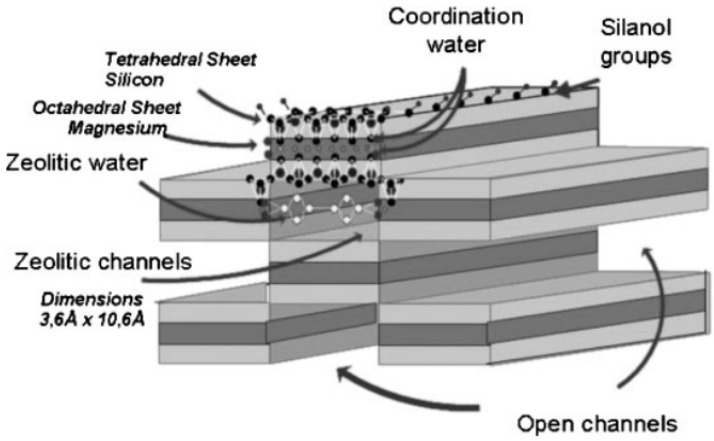


Figura 2.17. Estructura de la sepiolita (109)

Uno de los principales inconvenientes que puede presentar el uso de nanopartículas en materiales compuestos para implantes, es que pueden afectar a la biocompatibilidad. Estudios previos han demostrado que las sepiolitas sin organomodificaciones son biocompatibles y no tóxicas para el organismo (110). El mayor riesgo de daño en el organismo se presenta en la inhalación de la sepiolitas, principalmente debido a su forma acicular (Figura 2.18), pero incluso con elevadas dosificaciones los daños en los pulmones son leves (111).

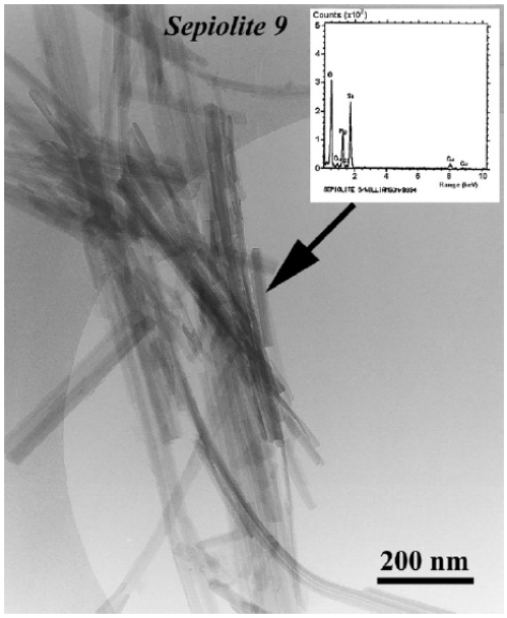


Figura 2.18. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de sepiolitas (111)

De este modo las nanosepiolitas se han podido usar en la producción de biomateriales. Killeen et al. realizaron un estudio sobre la incorporación de sepiolitas a una matriz de alcohol de polivinílico. Orientaron estos materiales hacia su uso en la ingeniería de tejidos como implantes tipo "scaffold". El uso de las sepiolitas mejoró las propiedades mecánicas de la matriz polimérica y ayudaron a elevar el contenido de celda abierta y mejorar la estructura celular actuando como agentes nucleantes[4] (107).

La fabricación de materiales compuestos basados en sepiolitas (con y sin organomodificación) y PLA fue estudiado por Liu et al.. Los materiales de este estudio fueron preparados por disolución lo que permitió obtener una buena dispersión de la carga y la orientación aleatoria de las partículas aciculares. El resultado fue una mejora de la estabilidad térmica del material (112).

Pese a todo las sepiolitas pueden presentar efectos indeseados en una matriz de PLA. Fukushima et al. encontraron que la presencia de sepiolitas hace disminuir los niveles de degradación del PLA al reducir la movilidad de sus cadenas y/o la miscibilidad con los enzimas que llevan a cabo la degradación del polímero (113).

En el presente trabajo se incorporaron nanosepiolitas a una matriz de PLA con el objetivo de mejorar las propiedades, tanto del nanocompuesto como del material celular obtenido a partir de él. A fin de incrementar la biodegradabilidad de los compuestos se añadió a las formulaciones almidón nativo, de modo que los potenciales efectos negativos de las sepiolitas sobre la biodegradabilidad del compuesto se viesen compensados por la presencia de almidón.

[4] Un propiedad que poseen las sepiolitas, principalmente debido a su geometría y su carácter hidrófilo, es la de almacenar agua zeolítica en el interior de su estructura. Este agua zeolítica puede liberarse en la combustión de un nanocompuesto polimérico que contenga sepiolitas, actuando como retardante de la llama (108).

## 2.6. Materiales celulares obtenidos por procesos de lixiviación

La lixiviación consiste en un proceso en el que un disolvente atraviesa un sólido mezcla, produciendo la disolución de uno a más componentes solubles que componen el sólido. De esta manera se produce una separación de los componentes del sólido.

Esta técnica de separación de componentes sólidos puede ser empleada en el ámbito de los polímeros. Mediante ella se pueden obtener materiales celulares, que no deben denominarse espumas debido a que para su obtención no se produce en un proceso de espumado propiamente dicho. De hecho, el material celular resultante no es producto de un incremento de volumen por la expansión de un gas situado en el interior de la matriz polimérica.

Los materiales celulares obtenidos por procesos de lixiviación presentan interesante propiedades, un de las principales ventajas es que mediante el control de la morfología y proporción de la fase lixiviada es posible controlar las estructura celular. De este modo es posible obtener un material con una elevada porosidad (por encima del 95%) empleando formulaciones con más de un 65% en peso de fase lixiviada (114).

Existe una gran diversidad de materiales que permiten realizar este tipo de proceso. Es muy común el uso de sales solubles en agua embebidas en polímeros no solubles en agua. Dentro de las sales, la más usada es el cloruro de sodio (NaCl). En la figura 2.19 se puede observar un material celular de policaprolactona obtenido por la lixiviación de esta sal, antes y después del proceso (115–117).

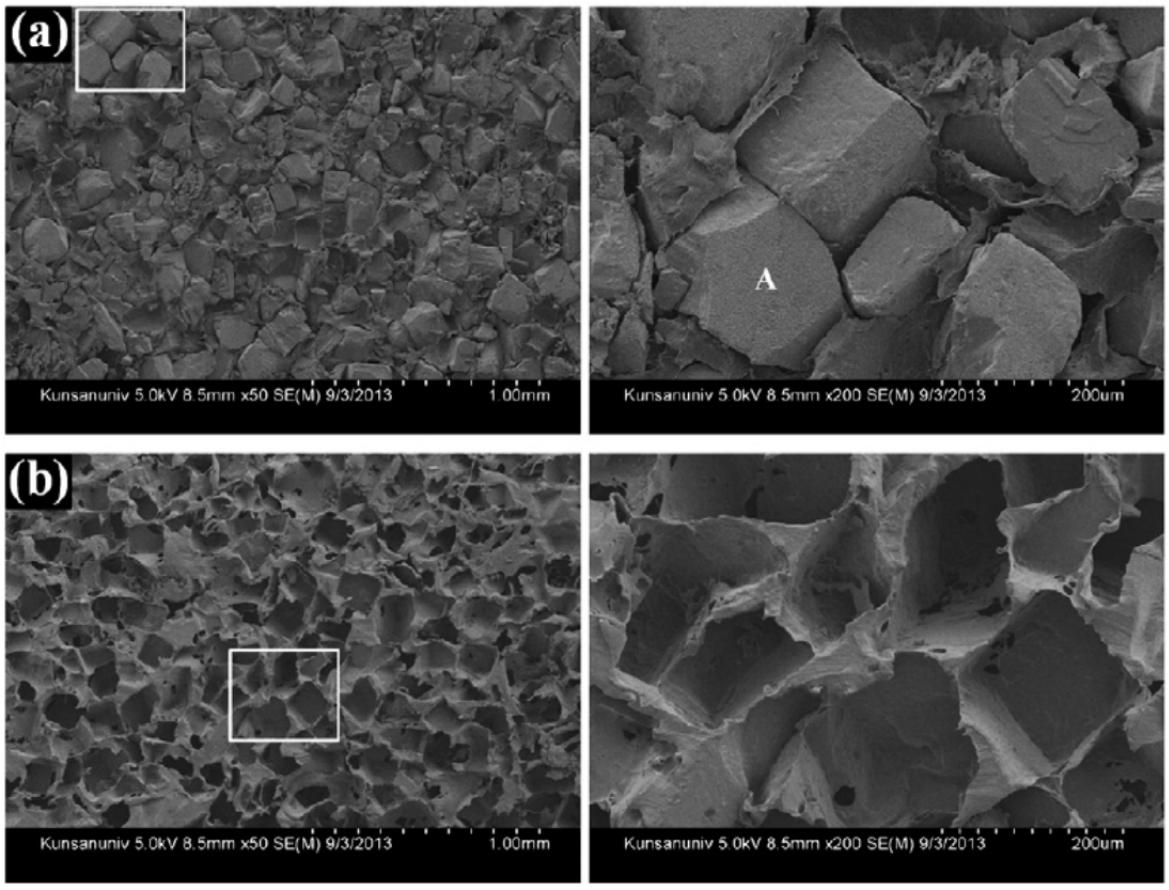


Figura 2.19. Imágenes de SEM de un material celular de policaprolactona obtenido por lixiviación de una fase de NaCl: a) (arriba) antes de la lixiviación; b) (abajo) después de la lixiviación de la sal (117)

Otras sustancias cristalinas como la sacarosa son susceptibles de ser empleadas para la obtención de materiales celulares (116), también se pueden realizar este tipo de procesos mediante la combinación de dos polímeros inmiscibles y la posterior eliminación de uno de ellos mediante el uso de un disolvente selectivo. Este proceso como se puede observar en la figura 20 da lugar a una estructura celular con una topología muy distinta a la lixiviación de cargas minerales (114).

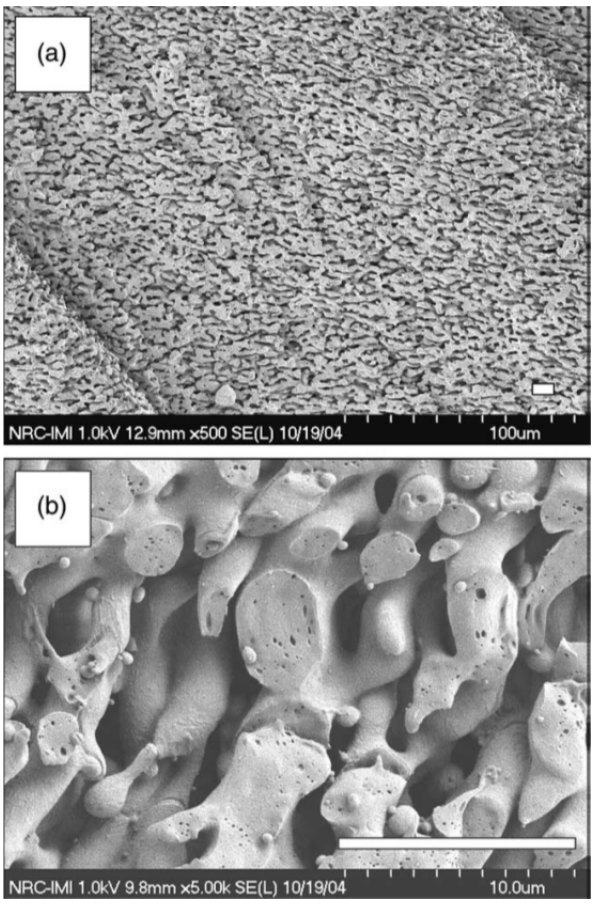


Figura 2.20. Imagen de SEM de de un material celular de policaprolactona (PLC) obtenido por la lixiviación de óxido de polietileno (PEO) (114)

Una de las ventajas de este tipo de proceso es que permite el uso de dos tamaños diferentes de partículas para lixiviar, permitiendo la formación de dos poblaciones distintas de tamaño de poro (macroporos y microporos) (114,117). A su vez el proceso de lixiviación permite su combinación con las técnicas de espumado gaseoso, dando lugar a estructuras celulares de morfología completamente distinta a las que se obtendrían siguiendo cada una de esta vías de manera individual (118).

Esta técnica de producción de materiales celulares ha despertado gran interés en el área de los biomateriales, principalmente para la fabricación de implantes tipo andamio (scaffold) (114–120). Esto es debido a que se trata de un proceso limpio, no es necesario un agente químico para que se produzca el espumado que pueda dejar residuos nocivos. La fase lixiviada habitualmente desaparece por completo, y aún en

caso de no desaparecer la mayor parte de estas substancias son biocompatibles o inocuas (119,121).

Cho et al. trabajaron en la preparación de implantes tipo “scaffold” basados en policaprolactona (PLC) mediante técnicas de lixiviación. En este trabajo emplearon PLC en polvo con un ratio de tamaños de partícula entre 100 y 180 μm y NaCl con tamaños de partícula entre 350-400 μm en diferentes proporciones. Las mezclas se introdujeron en un horno para fundir la matriz polimérica y lograr así que si partículas quedasen interconectadas. La eliminación de la sal se realizó en un baño de ultrasonidos. Obtuvieron materiales celulares con una elevada porosidad (en torno al 80%) usando ratios de PLC/NaCl del 20:80., dando lugar a estructuras interconectadas que permitieron un buen crecimiento celular (122).

En un estudio posterior los mismos autores implementaron en estos materiales el moldeo por red de hilos que da lugar a un material con una doble población de poros, unos poros aleatorios de pequeño tamaño y poros de gran tamaño ordenados por el mallado. En la figura 2.21 podemos ver la técnica de preparación del mallado, en un molde de acero con rejillas en las paredes se coloca un capa de hilos del material compuesto extruido y sobre esta capa, otra capa orientada perpendicularmente, A continuación se calor y presión desde la tapa superior del molde, la pieza obtenida tiene una estructura tridimensional regular y tras la lixiviación se produce un material celular con una doble población celular, la del mallado y la del NaCl lixiviado. Esta técnica permite lograr una importante mejora en el crecimiento del tejido a través del material (117).

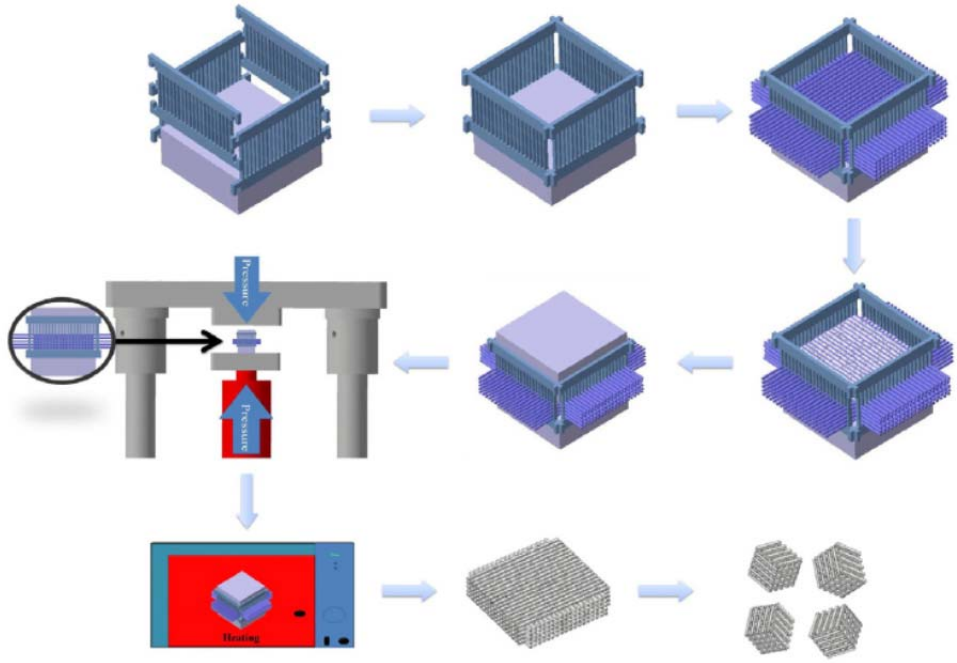


Figura 2.21. Esquema de la técnica de lixiviación de sal mediante el uso de polvo combinada con el moldeo por red de hilos para la fabricación de scaffolds con doble población de poros (117)

Otro ejemplo de materiales celulares obtenidos por lixiviación de sales se recoge en el trabajo de Cannillo et al.. En él se obtuvieron materiales celulares mediante la lixiviación de NaCl, $NaHCO_3$ y mezclas de ambos, a partir de materiales compuestos de PCL y Bioglass® 45S5[5] preparados por técnicas de disolución. Sin embargo observaron que durante el proceso de lixiviación las partículas de Bioglass reaccionaron con el agua empleada para eliminar las sales generando la aparición de calcita y poniendo en compromiso la bioactividad del aditivo. Pese a los inconvenientes detectados los materiales que obtuvieron presentaron buenas propiedades mecánicas y buena estabilidad térmica (115).

En la presente investigación se fabricaron materiales celulares por lixiviación de NaCl en PHB. Los precursores fueron obtenidos mediante un proceso de termoconformado y el previo mezclado físico de la sal con el polímero micronizado. Se

[5] Bioglass es un vidrio bioactivo compuesto por $SiO_2$, $Na_2O$, CaO y $P_2O_5$ en proporciones específicas y diseñado para adherirse a los tejidos blandos y al tejido óseo con el objetivo de favorecer su regeneración y ser absorbidos por el organismo.

prestó gran atención al tamaño de las partículas del NaCl y su proporción en relación con la matriz polimérica. El proceso de lixiviación incluyó la disolución de la sal en agua; este proceso se realizó en un baño con ultrasonidos para acelerar el proceso de eliminación de la fase lixiviada.

## 2.7. Bibliografía


1. Mohanty AK, Misra M, Drzal LT. Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. J Polym Environ. 2002;10(1-2):19–26.

2. Rudnik E. Compostable Polymer Materials. 1st Ed. Oxford: Elsevier Ltd.; 2008.

3. Lee YJ, Son HS, Jung GB, Kim JH, Choi S, Lee G-J, et al. Enhanced biocompatibility and wound healing properties of biodegradable polymer-modified allyl 2-cyanoacrylate tissue adhesive. Mater Sci Eng C. 2015;51:43–50.

4. Iles A, Martin AN. Expanding bioplastics production: Sustainable business innovation in the chemical industry. J Clean Prod. 2013;45:38–49.

5. Shah AA, Hasan F, Hameed A, Ahmed S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. Biotechnol Adv. 2008;26:246–65.

6. Papong S, Malakul P, Trungkavashirakun R, Wenunun P, Chom-In T, Nithitanakul M, et al. Comparative assessment of the environmental profile of PLA and PET drinking water bottles from a life cycle perspective. J Clean Prod. 2014;65:539–50.

7. Yu L. Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources. 1st Ed. Yu L, editor. Wiley; 2009.

8. Kunioka M, Ninomiya F, Funabashi M. Novel evaluation method of biodegradabilities for oil-based polycaprolactone by naturally occurring radiocarbon-14 concentration using accelerator mass spectrometry based on ISO 14855-2 in controlled compost. Polym Degrad Stab. 2007;92:1279–88.

9. Siracusa V, Rocculi P, Romani S, Rosa MD. Biodegradable polymers for food packaging: a review. Trends Food Sci Technol. 2008;19(12):634–43.

10. Peelman N, Ragaert P, De Meulenaer B, Adons D, Peeters R, Cardon L, et al. Application of bioplastics for food packaging. Trends Food Sci Technol. 2013;32(2):128–41.

11. Vieira AC, Guedes RM, Tita V. Constitutive modeling of biodegradable polymers: Hydrolytic degradation and time-dependent behavior. Int J Solids Struct. 2014;51(5):1164–74.

12. Vroman I, Tighzert L. Biodegradable polymers. Materials (Basel). 2009;2:307–44.

13. Van De Velde K, Kiekens P. Biopolymers: Overview of several properties and consequences on their applications. Polym Test. 2002;21:433–42.

14. Benninga H. A History of Lactic Acid Making. 1st Ed. New York: Springer; 1990.

15. Auras R, Loong-Tak L, Selke SEM, Tsuji H. Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. 1st Ed. Wiley; 2010.

16. Matuana LM. Solid state microcellular foamed poly(lactic acid): Morphology and property characterization. Bioresour Technol. 2008;99:3643–50.

17. Patrick I, Gruber R, Paul S, Hall ES, Kolstad J, Lee M, et al. Continuous process for the manufacture of lactide and lactide polymers. United States; US 6,326,458 B1, 2001.

18. Savioli Lopes M, Jardini AL, Maciel Filho R. Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications. Procedia Eng. 2012;42:1402–13.

19. Narayanan N. L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization. Electron J Biotechnol. 2004;7(2):167–79.

20. Vink ETH, Rábago KR, Glassner D a, Springs B, O'Connor RP, Kolstad J, et al. The sustainability of NatureWorks polylactide polymers and Ingeo polylactide fibers: an update of the future. Macromol Biosci. 2004;4(6):551–64.

21. Duan Z, Thomas NL, Huang W. Water vapour permeability of poly(lactic acid) nanocomposites. J Memb Sci. 2013;445:112–8.

22. Martin O, Avérous L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. Polymer (Guildf). 2001;42(14):6209–19.

23. Garlotta D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). J Polym Environ. 2001;9(2):63–84.

24. Södergård A, Stolt M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. Prog Polym Sci. 2002;27:1123–63.

25. Jamshidi K, Hyon SH, Ikada Y. Thermal characterization of polylactides. Polymer (Guildf). 1988;29(12):2229–34.

26. Raquez JM, Habibi Y, Murariu M, Dubois P. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. Prog Polym Sci. 2013;38(10-11):1504–42.

27. Yang SL, Wu ZH, Yang W, Yang MB. Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA). Polym Test. 2008;27(8):957–63.

28. Drumright RE, Gruber PR, Henton DE. Polylactic acid technology. Adv Mater. 2000;12:1841–6.

29. Chen GQ. A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry. Chem Soc Rev. 2009;38:2434–46.

30. Lee SY. Bacterial Polyhydroxyalkanoates. Biotechnol Bioeng. 1996;49:1–14.

31. Lenz RW, Marchessault RH. Bacterial polyesters: Biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. Biomacromolecules. 2005;6(1):1–8.

32. Khanna S, Srivastava AK. Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates. Process Biochem. 2005;40(2):607–19.

33. Reddy CSK, Ghai R, Rashmi, Kalia VC. Polyhydroxyalkanoates: An overview. Bioresour Technol. 2003;87:137–46.

34. DiGregorio BE. Biobased Performance Bioplastic: Mirel. Chem Biol. 2009;16(1):1–2.

35. Savenkova L, Gercberga Z, Nikolaeva V, Dzene a., Bibers I, Kalnin M. Mechanical properties and biodegradation characteristics of PHB-based films. Process Biochem. 2000;35:573–9.

36. BeMiller J, Whistler R. Starch: Chemistry and Technology. 3th Ed. Elsevier; 2009.

37. Lu DR, Xiao CM, Xu SJ. Starch-based completely biodegradable polymer materials. Express Polym Lett. 2009;3(6):366–75.

38. Buléon A, Colonna P, Planchot V, Ball S. Starch granules: Structure and biosynthesis. Int J Biol Macromol. 1998;23(2):85–112.

39. Moscicki L, Mitrus M, Wójtowicz A, Oniszczuk T, Rejak A, Janssen L. Application of extrusion-cooking for processing of thermoplastic starch (TPS). Food Res Int. 2012;47(2):291–9.

40. Moraru CI, Kokini JL. Nucleation and Expansion During Extrusion and Microwave Heating of Cereal Foods. Compr Rev Food Sci Food Saf. 2003;2(4):147–65.

41. Da Róz AL, Carvalho AJF, Gandini A, Curvelo AAS. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. Carbohydr Polym. 2006;63(3):417–24.

42. Ma X, Yu J. The plastcizers containing amide groups for thermoplastic starch. Carbohydr

Polym. 2004;57(2):197–203.

43. Van Soest JJG, Vliegenthart JFG. Crystallinity in starch plastics: Consequences for material properties. Trends Biotechnol. 1997;15(6):208–13.

44. Aichholzer W, Fritz HG. Rheological Characterization of Thermoplastic Starch Materials. Starch/Stärke. 1998;50(2-3):77–83.

45. Tsuji H, Fukui I. Enhanced thermal stability of poly(lactide)s in the melt by enantiomeric polymer blending. Polymer (Guildf). 2003;44(10):2891–6.

46. Nair LS, Laurencin CT. Biodegradable polymers as biomaterials. Prog Polym Sci. 2007;32:762–98.

47. Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemons JE. Biomaterials Science. 2nd Ed. Elsevier Inc.; 2004.

48. Abdelwahab MA, Flynn A, Chiou BS, Imam S, Orts W, Chiellini E. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends. Polym Degrad Stab. 2012;97(9):1822–8.

49. Nicolson PC, Vogt J. Soft contact lens polymers: An evolution. Biomaterials. 2001;22:3273–83.

50. Bhamidipati M, Scurto AM, Detamore MS. The future of carbon dioxide for polymer processing in tissue engineering. Tissue Eng Part B Rev. 2013;19(3):221–32.

51. Sunny MC, Vincy P V., Anil Kumar PR, Ramesh P. Porous composites of hydroxyapatite-filled poly[ethylene-co-(vinyl acetate)] for tissue engineering. Polym Int. 2011;60:51–8.

52. Velayudhan S, Ramesh P, Sunny MC, Varma HK. Extrusion of hydroxyapatite to clinically significant shapes. Mater Lett. 2000;46(2-3):142–6.

53. Velayudhan S, Ramesh P, Varma HK. Effect of vinyl acetate content on the sintering behavior of hydroxyapatite-ethylene vinyl acetate copolymer composites. J Mater Sci Mater Med. 2002;13:517–22.

54. Henderson AM. Ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers: a general review. IEEE Electr Insul Mag. 1993;9(1):30–8.

55. Ohmura N, Kataoka K, Watanabe S, Okubo M. Controlling particle size by self-sustained oscillations in continuous emulsion polymerization of vinyl acetate. Chem Eng Sci.

1998;53(12):2129–35.

56. Bidsorkhi HC, Soheilmoghaddam M, Pour RH, Adelnia H, Mohamad Z. Mechanical, thermal and flammability properties of ethylene-vinyl acetate (EVA)/sepiolite nanocomposites. Polym Test. 2014;37:117–22.

57. Rezaeian I, Hassan S, Zahedi P, Ghaffari M. Improvements of physical and mechanical properties of electron beam irradiation — crosslinked EVA foams. 2009;(November 2008).

58. Rodríguez-Pérez MA, Simoes Delatore R, Román Lorza S, Lainez Alvarez M, Montoya Mesa C, Constantino CJL, et al. Foaming of EVA/Starch Blends: Characterization of the Structure, Physical Properties, and Biodegradability. Polym Eng Sci. 2012;52(1):62–70.

59. Roman-Lorza S, Rodriguez-Perez MA, De Saja Saez JA, Zurro J. Cellular Structure of EVA/ATH Halogen-free Flame-retardant Foams. J Cell Plast. 2010;46(March):259–79.

60. Rodriguez-Perez MÁ, Duijsens A, De Saja JA. Effect of addition of EVA on the technical properties of extruded foam profiles of low-density polyethylene/EVA blends. J Appl Polym Sci. 1998;68:1237–44.

61. Gallant DJ, Bouchet B, Baldwin PM. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. Carbohydr Polym. 1997;32(3-4):177–91.

62. Fishman ML, Coffin DR, Konstance RP, Onwulata CI. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. Carbohydr Polym. 2000;41(4):317–25.

63. Averous L, Boquillon N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. Carbohydr Polym. 2004;54:11–122.

64. Ma X, Chang PR, Yu J, Stumborg M. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. Carbohydr Polym. 2009;75:1–8.

65. Sarazin P, Li G, Orts WJ, Favis BD. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. Polymer (Guildf). 2008;49(2):599–609.

66. Crochet P, Beauxis-Lagrave T, Noel TR, Parker R, Ring SG. Starch crystal solubility and starch granule gelatinisation. Carbohydr Res. 2005;340(1):107–13.

67. Thakore IM, Desai S, Sarawade BD, Devi S. Studies on biodegradability, morphology and thermo-mechanical properties of LDPE/modified starch blends. Eur Polym J. 2001;37:151–60.

68. Ramkumar D, Vaidya UR, Hakkarainen M, Albertsson a C, Karlsson S. Properties of Injection Moulded Starch / Synthetic Polymer Blends-I . Effect of Processing Parameters on Physical Properties. Eur Polym J. 1996;32(8):999–1010.

69. Athawale VD, Vidyagauri VL. Graft Copolymerization Onto Starch. 3: Grafting of Acrylamide Using Ceric Ion Initiation and Preparation of Its Hydrogels. Starch/Stärke. 1998;50(10):426–31.

70. Simoes RD, Rodriguez-Perez MA, De Saja JA, Constantino CJL. Tailoring the Structural Properties of PVDF and P(VDF-TrFE) by Using Natural Polymers as Additives. Polym Eng Sci. 2009;49(11):2150–7.

71. Simoes RD, Rodriguez-Perez MA, De Saja JA, Constantino CJL. Thermomechanical characterization of PVDF and P(VDF-TrFE) blends containing corn starch and natural rubber. J Therm Anal Calorim. 2010;99:621–9.

72. Nalawade SP, Picchioni F, Janssen LPBM. Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications. Prog Polym Sci. 2006;31(1):19–43.

73. Wang X, Kumar V, Li W. Development of cristallization in PLA during solid-state foaming process using sub-critical CO2.pdf. Cell Polym. 2012;31(1):1–18.

74. Tomasko DL, Li HB, Liu DH, Han XM, Wingert MJ, Lee LJ, et al. A review of CO2 applications in the processing of polymers. Ind Eng Chem Res. 2003;42(25):6431–56.

75. Alsoy S, Duda J. Processing of polymers with supercritical fluids. Chem Eng Technol. 1999;22:971–3.

76. Canelas DA, Desimone JM. Polymerizations in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide. Polymer (Guildf). 1997;133(2):103–40.

77. Hedrick JL, Mulcahey LJ, Taylor LT. Supercritical Fluid Extraction. Mikrochim Acta. 1992;132:115–32.

78. Hyatt JA. Liquid and supercritical carbon dioxide as organic solvents. J Org Chem. 1984;49(26):5097–101.

79. Hoefling TA, Newman DA, Enick RM, Beckman EJ. Effect of structure on the cloud-point curves of silicone-based amphiphiles in supercritical carbon dioxide. J Supercrit Fluids. 1993;6(3):165–71.

80. Webb KF, Teja AS. Solubility and diffusion of carbon dioxide in polymers. Fluid Phase Equilib. 1999;158-160:1029–34.

81. Jacobs MA, Kemmere MF, Keurentjes JTF. Foam processing of poly(ethylene-co-vinyl acetate) rubber using supercritical carbon dioxide. Polymer (Guildf). 2004;45:7539–47.

82. Ji C, Annabi N, Hosseinkhani M, Sivaloganathan S, Dehghani F. Fabrication of poly- DL-lactide/polyethylene glycol scaffolds using the gas foaming technique. Acta Biomater. 2012;8(2):570–8.

83. Nofar M, Zhu W, Park CBB. Effect of dissolved CO2 on the crystallization behavior of linear and branched PLA. Polymer (Guildf). Elsevier Ltd; 2012;53(15):3341–53.

84. Takada M, Hasegawa S, Ohshima M. Crystallization kinetics of poly(L-lactide) in contact with pressurized CO2. Polym Eng Sci. 2004 Jan;44(1):186–96.

85. Liao X, Nawaby AV, Whitfield PS. Carbon dioxide-induced crystallization in poly(L-lactic acid) and its effect on foam morphologies. Polym Int. 2010;59(12):1709–18.

86. Wang X, Li W, Kumar V. A method for solvent-free fabrication of porous polymer using solid-state foaming and ultrasound for tissue engineering applications. Biomaterials. 2006;27:1924–9.

87. Rodríguez Pérez MÁ. Propiedades térmicas y mecánicas de las espumas de poliolefinas. Tesis doctoral. Universidad de Valladolid; 1998.

88. Gibson LJ, Ashby MF. Cellular Solids: Structure and Properties. 1st Ed. Cambridge University Press; 1997.

89. Román Lorza S. Fabricación y caracterización de materiales celulares retardantes de llama libres de halógenos basados en poliolefinas. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid; 2010.

90. Saiz Arroyo C. Fabricación de Materiales Celulares mejorados basados en poliolefinas. Relación procesado-composición-estructura-propiedades. Tesis doctoral. Universidad de Valladolid; 2012.

91. Lee LJ, Zeng C, Cao X, Han X, Shen J, Xu G. Polymer nanocomposite foams. Compos Sci Technol. 2005;65:2344–63.

92. Goods SH, Neuschwanger CL, Whinnery LL, Nix WD. Mechanical properties of a particle-strengthened polyurethane foam. J Appl Polym Sci. 1999;74(11):2724–36.

93. Binks BP. Particles as surfactants—similarities and differences. Curr Opin Colloid Interface Sci. 2002;7(1-2):21–41.

94. Viswanathan V, Laha T, Balani K, Agarwal A, Seal S. Challenges and advances in nanocomposite processing techniques. Mater Sci Eng R Reports. 2006;54(5-6):121–285.

95. Du Y, Shen SZ, Cai K, Casey PS. Research progress on polymer-inorganic thermoelectric nanocomposite materials. Prog Polym Sci. 2012;37(6):820–41.

96. Gibson RF. A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. Compos Struct. 2010;92(12):2793–810.

97. Jancar J, Douglas JF, Starr FW, Kumar SK, Cassagnau P, Lesser AJ, et al. Current issues in research on structure-property relationships in polymer nanocomposites. Polymer (Guildf). 2010;51(15):3321–43.

98. Pavlidou S, Papaspyrides CD. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. Prog Polym Sci. 2008;33:1119–98.

99. Sinha Ray S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. Prog Polym Sci. 2003;28(11):1539–641.

100. Ray SS, Bousmina M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. Prog Mater Sci. 2005;50(8):962–1079.

101. Bordes P, Pollet E, Avérous L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. Prog Polym Sci. 2009;34(2):125–55.

102. Kuilla T, Bhadra S, Yao D, Kim NH, Bose S, Lee JH. Recent advances in graphene based polymer composites. Prog Polym Sci. 2010;35(11):1350–75.

103. Hussain F. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. J Compos Mater. 2006 Jan 9;40(17):1511–75.

104. Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, Galiotis C. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. Prog Polym Sci. 2010;35(3):357–401.

105. Zou H, Wu S, Shen J. Polymer/Silica Nanocomposites : Preparation, Characterization, Properties, and applications. Chem Rev. 2008;108:3893–957.

106. Ibeh CC, Bubacz M. Current Trends in Nanocomposite Foams. J Cell Plast. 2008 Nov

1;44(6):493–515.

107. Killeen D, Frydrych M, Chen B. Porous poly(vinyl alcohol)/sepiolite bone scaffolds: Preparation, structure and mechanical properties. Mater Sci Eng C. 2012;32(4):749–57.

108. Mir S, Yasin T, Halley PJ, Siddiqi HM, Ozdemir O, Nguyen A. Thermal and rheological effects of sepiolite in linear low-density polyethylene/starch blend. J Appl Polym Sci. 2013;127:1330–7.

109. Duquesne E, Moins S, Alexandre M, Dubois P. How can nanohybrids enhance polyester/sepiolite nanocomposite properties? Macromol Chem Phys. 2007;208(23):2542–50.

110. Lizarbe M a, Olmo N, Gavilanes JG. Outgrowth of fibroblasts on sepiolite-collagen complex. Biomaterials. 1987;8(1):35–7.

111. Warheit DB, Sayes CM, Frame SR, Reed KL. Pulmonary exposures to Sepiolite nanoclay particulates in rats: Resolution following multinucleate giant cell formation. Toxicol Lett. 2010;192(3):286–93.

112. Liu M, Pu M, Ma H. Preparation, structure and thermal properties of polylactide/sepiolite nanocomposites with and without organic modifiers. Compos Sci Technol. 2012;72(13):1508–14.

113. Fukushima K, Tabuani D, Abbate C, Arena M, Ferreri L. Effect of sepiolite on the biodegradation of poly(lactic acid) and polycaprolactone. Polym Degrad Stab. 2010;95(10):2049–56.

114. Reignier J, Huneault MA. Preparation of interconnected poly(E-caprolactone) porous scaffolds by a combination of polymer and salt particulate leaching. Polymer (Guildf). 2006;47(13):4703–17.

115. Cannillo V, Chiellini F, Fabbri P, Sola A. Production of Bioglass 45S5 - Polycaprolactone composite scaffolds via salt-leaching. Compos Struct. 2010;92(8):1823–32.

116. Hu C, Tercero C, Ikeda S, Nakajima M, Tajima H, Shen Y, et al. Biodegradable porous sheet-like scaffolds for soft-tissue engineering using a combined particulate leaching of salt particles and magnetic sugar particles. J Biosci Bioeng. 2013;116(1):126–31.

117. Cho YS, Hong MW, Kim S-Y, Lee S-J, Lee JH, Kim YY, et al. Fabrication of dual-pore scaffolds using SLUP (salt leaching using powder) and WNM (wire-network molding) techniques. Mater Sci Eng C. 2014;45:546–55.

118. Yoon JJ, Kim JH, Park TG. Dexamethasone-releasing biodegradable polymer scaffolds fabricated by a gas-foaming/salt-leaching method. Biomaterials. 2003;24(13):2323–9.

119. Nasri-Nasrabadi B, Mehrasa M, Rafienia M, Bonakdar S, Behzad T, Gavanji S. Porous starch/cellulose nanofibers composite prepared by salt leaching technique for tissue engineering. Carbohydr Polym. 2014;108:232–8.

120. Liu X, Ma P. Polymeric Scaffolds for Bone Tissue Engineering. Ann Biomed Eng. 2004;32(3):477–86.

121. Rakovsky A, Gotman I, Rabkin E, Gutmanas EY. B-TCP-polylactide composite scaffolds with high strength and enhanced permeability prepared by a modified salt leaching method. J Mech Behav Biomed Mater. 2014;32:89–98.

122. Cho YS, Kim BS, You HK, Cho YS. A novel technique for scaffold fabrication: SLUP (salt leaching using powder). Curr Appl Phys. 2014;14(3):371–7.

# Capítulo 3.

## Materias Primas, Formulación, Procesado y Técnicas de Caracterización

## Índice

3.1 Formulación de materiales compuestos poliméricos biocompatibles

3.2 Procesado de materiales compuestos poliméricos biocompatibles

3.3 Descripción de los procesos de obtención de materiales celulares

3.4 Formulaciones bajo estudio

3.5 Técnicas experimentales de caracterización

3.6 Bibliografía

## 3.1. Formulación de materiales compuestos poliméricos biocompatibles

### 3.1.1. Introducción

Los materiales compuestos poliméricos son sistemas multicomponente, que se obtienen incorporando a una base polimérica otros elementos orgánicos y/o inorgánicos. El objetivo que se persigue al formular dichos compuestos es obtener un material que posea unas propiedades físicas distintas o superiores a las del polímero base (1), lo cual permite ampliar el campo de aplicaciones del material.

Formular materiales compuestos consiste en elegir los elementos que van a formar parte del compuesto y seleccionar las proporciones adecuadas de cada uno de ellos. La aditivación de los materiales compuestos puede tener tres finalidades diferentes: modificar las propiedades del material, modificar las propiedades del producto final y/o modificar la procesabilidad (2). Es muy común que los aditivos tengan efecto sobre dos o incluso todas estas finalidades.

La primera etapa para el desarrollo de estos materiales compuestos, es la selección de los elementos que formarán parte de la mezcla final. Para realizar esta tarea se deberán tener en cuenta los efectos negativos y positivos que tendrán los diferentes aditivos sobre el material final; es posible la mejora de una propiedad penalice otra, por lo que se deberán valorar los cambios de las propiedades en conjunto.

Existen diversas propiedades de los aditivos en relación con la matriz polimérica que afectan positiva o negativamente a las propiedades finales. Entre ellas citar la compatibilización entre carga y matriz, la miscibilidad de componentes a nivel molecular, la estabilidad térmica durante el procesado y del material final, la capacidad de dispersión del aditivo en la matriz, la variación del coste del material por la introducción del aditivo, los cambios en la procesabilidad y los cambios en la biocompatibilidad y biodegradabilidad (3).

En el caso de formular compuestos biocompatibles es necesario considerar una propiedad adicional: tanto los materiales de partida como los procesos no deben alterar la biocompatibilidad del material final, lo cual supone considerar importantes limitaciones y requerimientos.

En el marco de estas consideraciones a lo largo de este capítulo se presentarán los materiales y técnicas de fabricación y caracterización empleadas durante el desarrollo de esta investigación.

### 3.1.2. Selección de componentes para la obtención de materiales compuestos poliméricos biocompatibles

Los materiales compuestos están formados tanto por la matriz polimérica como por las cargas clásicas. Además en ocasiones se pueden considerar ciertos aditivos o residuos de sustancias necesarias para la obtención del material final, como pueden ser los agentes espumantes. Cuando se manejan los términos de biodegradabilidad y biocompatibilidad estos deben abarcar todo el conjunto del material. Los componentes escogidos para las formulaciones estudiadas en esta tesis son:

- Polímero base.
- Carga orgánica
- Carga inorgánica
- Agente espumante
- Carga lixiviada

A continuación se justifica la elección de cada uno de estos componentes y se describen los grados comerciales y las características de los mismos.

- **Polímero base.**

Se ha trabajo con tres polímeros termoplásticos como matrices poliméricas. El primero de ellos es una poliolefina, en concreto un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA). El segundo es un poliéster bioderivado denominado ácido poliláctico (PLA). El último es el polihidroxibutirato (PHB) de la familia de los polihidroxialcanoatos (PHA), otro tipo de poliéster bioderivado.

Las poliolefinas, principalmente los polietilenos, polipropilenos y sus copolímeros constituyen el grupo más importante de los polímeros termoplásticos de consumo. Estos materiales combinan una serie de propiedades como son su baja densidad, estabilidad

química y resistencia mecánica con una facilidad de procesado, que los hacen idóneos en una gran cantidad de aplicaciones (4).

Asimismo, las espumas de poliolefinas son comunes en el mundo industrial, estando presentes en sectores tan diversos como transporte y automoción, construcción, electricidad, electrónica y ocio, entre otros. Por tanto uno de los motivos para seleccionar un polímero de este grupo como matriz de nuestros materiales celulares compuestos, responde a la gran cantidad de sectores y productos que puedan verse beneficiados por una mejora de la estructura celular del material, así como por conseguir un incremento de su biodegradabilidad y biocompatibilidad.

Los poliésteres termoplásticos conforman otro de los grupos de los polímeros de gran uso. Se obtienen de la policondensación de poliácidos y/o polialcoholes; entre ellos los poliésteres convencionales de uso más extendido están el policarbonato, el polibutilentereftalato (PBT) y el polietilentereftalato (PET). Además de estos materiales recientemente se han obtenido un nuevo tipo de poliésteres termoplásticos, los poliésteres bioderivados. De entre los cuales sobresalen dos por sus altas prestaciones y biodegradabilidad: el ácido poliláctico (PLA) y el polihidroxibutirato (PHB). Tanto por las propiedades de estos materiales en forma de productos finales como por su procesabilidad, estos polímeros son aptos para sustituir a las resinas convencionales derivadas del petróleo en una gran cantidad de aplicaciones.

A continuación se presentan los polímeros comerciales utilizados durante nuestras investigaciones y las especificaciones de los mismos (facilitadas por los fabricantes).

- Copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA).

El copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) utilizado, fue suministrado por la empresa Repsol YPF localizada en Madrid (España) y corresponde al grado PA-440. Las especificaciones de este producto se resumen en la tabla 3.1. Este copolímero se prescribe para procesado mediante extrusión. Contiene antioxidantes como aditivo y se caracteriza por una alta viscosidad. Sus aplicaciones se extienden a la fabricación de embalajes, perfiles, recubrimientos de cables, suelas para zapatos, componentes de adhesivos, espumas microcelulares y paneles de aislamiento acústico entre otros (5,6).

| Datos físicos y térmicos del grado de EVA | PA-440 (Repsol YPF) |
|---|---|
| Densidad (kg/m$^3$) | 950 |
| MFI [190 ºC; 2.16 kg] (g/10 min) | 7 |
| Contenido en VA (%) | 28 |
| Temperatura de fundido (ºC) | 75 |
| Temperatura de inyección (ºC) | 200 |
| Temperatura de extrusión (ºC) | 200 |

Tabla 3.1. Especificaciones del grado de EVA utilizado (PA-440) suministradas por la empresa Repsol

Es necesario mencionar que el EVA es, desde un punto de vista comercial, el copolímero más importante obtenido a partir de monómeros polares, dentro de los copolímeros obtenidos a partir de las poliolefinas. Debido a la existencia de grupos polares tienen una mayor reactividad química. Además, las propiedades de los copolímeros EVA dependen fuertemente de la incorporación del acetato de vinilo (VA) dentro de su estructura. Éste genera una reducción de la regularidad de la estructura, provocando una disminución de la cristalinidad y como consecuencia de la temperatura de fusión y la rigidez del material. El grado seleccionado para este trabajo tiene un contenido de acetato de vinilo elevado, que alcanza el 28%.

La naturaleza de las cargas que se añadieron a la matriz de EVA podía verse alterada por la presencia de humedad durante el proceso. Por este motivo antes de cualquier proceso el EVA fue secado a 40 ºC durante 12 horas en una estufa de aire forzado.

- Ácido poliláctico (PLA).

El ácido poliláctico empleado en este trabajo fue el Ingeo™ Biopolymer 2003D, un grado de polímero comercial suministrado por la empresa NatureWorks LLC. De acuerdo con los datos suministrados por el fabricante se trata de un polímero con unas

propiedades muy similares al PET, apto para el contacto con alimentos, que puede ser empleado en su forma natural o mezclado con aditivos.

El PLA Ingeo™ Biopolymer 2003D es un biopolímero de elevado peso molecular, semicristalino y transparente que permite ser procesado mediante los procedimientos convencionales como son la extrusión, el termoconformado y la inyección. Las especificaciones de este producto dadas por el fabricante se presentan en la tabla 3.2. Dado se trata de un polímero con una baja Tg (55 ºC) es sensible a los aumentos de temperatura que pueden darse durante su transporte y almacenamiento. Por ello el fabricante somete al material a un tratamiento térmico con el fin de cristalizar el polímero, reduciendo de esta manera el reblandecimiento que sufre al superar su temperatura de transición vítrea (Tg) (7).

| **Datos físicos y térmicos del grado de PLA** | **Ingeo™ Biopolymer 2003D (NatureWorks)** |
|---|---|
| Densidad (kg/m$^3$) | 1240 |
| MFR [210 ºC; 2.16 kg] (g/10 min) | 6 |
| Claridad | Transparente |
| Temperatura de fundido (ºC) | 210 |
| Temperatura de transición vítrea (ºC) | 55 |
| Temperatura de procesado (ºC) | 180 |

Tabla 3.2. Especificaciones del grado de PLA utilizado (Ingeo™ Biopolymer 2003D) suministradas por la empresa NatureWorks

El PLA es un polímero susceptible de sufrir hidrólisis (8), por ello, previamente a cualquier procesado que requiera el fundido del polímero es preciso su secado hasta alcanzar contenidos de humedad inferiores a las 250 ppm. Los pellets cristalizados de acuerdo con las instrucciones del fabricante pueden ser secados a 90 ºC durante 2 horas. Durante este trabajo, antes de procesar el polímero, este fue secado a 50 ºC durante 24 horas.

- Polihidroxibutirato (PHB)

La última matriz polimérica que se utilizó fue el PHB, otro polímero bioderivado y biocompatible. El grado de PHB que se seleccionó para el estudio fue el Biomer® P226 de la empresa alemana Biomer. De acuerdo con los datos proporcionados por el fabricante el Biomer® P226 es un grado con unas propiedades mecánicas comparables al polipropileno (PP). Posee elevada resistencia a la temperatura y buenas propiedades mecánicas, pero una elevada opacidad. Las propiedades del grado de PHB están recogidas en la tabla 3.3.

| **Datos físicos y térmicos del grado de PHB** | **Biomer® P226 (Biomer)** |
|---|---|
| Densidad (kg/m$^3$) | 1250 |
| MFR [180 ºC; 5 kg] (g/10 min) | 10 |
| MFI [190 ºC; 2.16 kg] (g/10 min)[1] | 9 - 13 |
| Claridad | Opaco |
| Cristalinidad (%) | 60 - 70 |
| Temperatura de servicio (ºC) | -30 - 120 |
| Temperatura de fundido (ºC)[2] | 160.7 (9) |
| Temperatura de transición vítrea (ºC)[2] | 14.8 (9) |
| Temperatura de procesado (ºC) | 160 |

Tabla 3.3. Especificaciones del grado de PHB utilizado (Biomer® P226) suministradas por la empresa Biomer

[1] Este valor fue determinado realizando la medida en nuestro laboratorio en un equipo Model 3A RAY-RAN para determinar el índice de fluidez.

[2] Estos valores fueron obtenidos a través de la bibliografía.

Este grado de PHB puede ser procesado por lo métodos convencionales de extrusión, inyección o termoconformado. Pese a tratarse de un polímero biodegradable es resistente al agua y a otros disolventes, además de tener un amplio rango de temperatura de servicio. Estas propiedades son debidas a su elevada cristalinidad y han permitido que esta matriz polimérica fuera empleada en la fabricación de materiales celulares mediante la técnica de lixiviación, ya que esta técnica implica introducir el polímero en agua u otro disolvente durante un cierto tiempo.

- **Carga orgánica**

Los objetivos de usar una carga orgánica a base de almidón fueron varios. Inicialmente se persiguió incrementar el índice de biodegradabilidad de los materiales finales. Por otro lado, se pretendió incrementar, o al menos no disminuir, la biocompatibilidad de la matriz polimérica (10). Finalmente, el tercer objetivo de la introducción de este tipo de carga fue que actuase como agente nucleante en los procesos de espumado por disolución de $CO_2$.

La carga orgánica seleccionada para la fabricación de nuestros materiales fue el almidón nativo. Esta carga se presenta en forma de polvo y se extrae de diversas fuentes vegetales. Tiene como particularidad un tamaño de grano en la escala micrométrica y un alto índice de biodegradabilidad, además de poder gelatinizarse en presencia de agua, dando lugar a una modificación de su estructura interna.

- Almidón nativo

En los trabajos realizados se utilizaron dos tipos de almidón nativo, ambos proporcionados por la empresa española Tereos Syral ubicada en Zaragoza. Las características de estos almidones se recogen en la tabla 3.3. La denominación de almidón nativo se debe a que se encuentran sin modificar, ya que también es común el uso del almidón en su forma termoplástica, tras haber sido modificados químicamente mediante una sustancia plastificante tal como fue descrito en el capítulo 2.

Meritena® 100: Este material se recibió en forma de un fino polvo de color blanco, cuya morfología de grano fue analizada por microscopía electrónica de barrido (SEM). Como se puede ver en la figura 3.1. Su tamaño granular oscila entre 10 y 18 μm y presenta una superficie irregular y angulosa. Es un grado de almidón de maíz sin

modificación química, que se extrae por procedimientos físicos antes de ser purificado. Es usado como aditivo para alimentos como agentes espesante y como ingrediente en diversos productos.

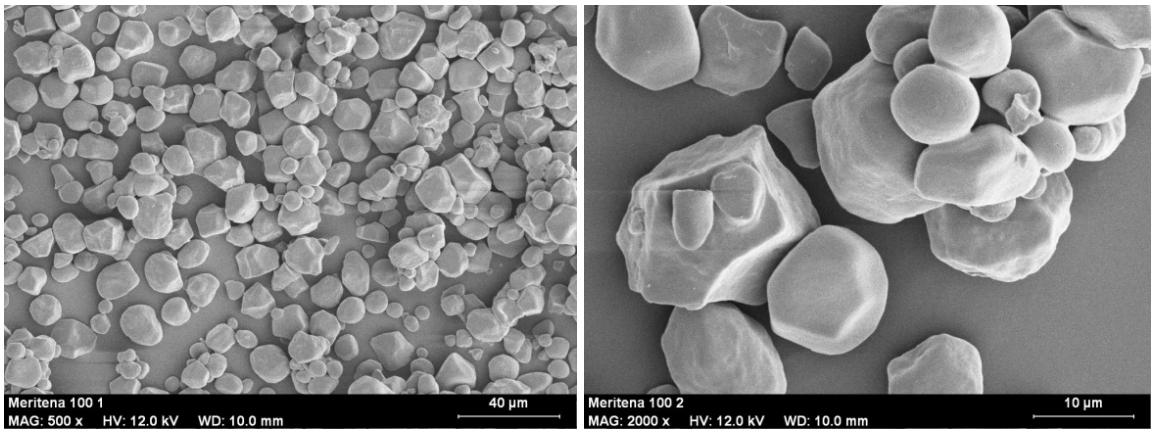


Figura 3.1. Imagenes de SEM de los granos de almidón de Meritena® 100

Meritena® 200: Este grado de almidón nativo es muy similar al Meritena® 100. Es extraído del trigo por procedimientos físicos y no sufre modificaciones posteriores. Su morfología fue analizada mediante SEM, y se puede observar en la figura 3.2, los granos de almidón tienen tamaños que oscilan entre las 5 y las 30 µm, además presentan forma ovalada o esférica con superficies más lisas que en el caso del almidón Meritena® 100.

Figura 3.2. Imagen de SEM de los granos de almidón de Meritena® 200

Las principales características de ambos materiales se recogen en la tabla 3.4.

| Propiedades del grado de almidón nativo | Meritena® 100 (Tereos Syral) | Meritena® 200 (Tereos Syral) |
|---|---|---|
| Origen | Maíz | Trigo |
| Humedad (%) | 11 - 14 | 10 - 13 |
| pH | 4.5 - 7 | 5 - 7 |
| Proteínas max. (%) | 0.45 | 0.3 |
| Gluten max. ppm | - | 100 |
| $SO_2$ max. ppm | 10 | 10 |

Tabla 3.4. Especificaciones de los grados de almidones nativos suministradas por la empresa Tereos Syral

- **Carga inorgánica**

Las formulaciones con PLA incluyeron el uso de cargas inorgánicas. Este tipo de aditivos son muy comunes en la formulación de materiales compuestos poliméricos. Entre ellos el talco es la carga más usada, y en los últimos años citar que la aparición de las nanopartículas minerales ha abierto el abanico de posibilidades.

Dentro de las nanoarcillas existe un grupo conocido como sepiolitas que son un tipo de filosilicatos. Su morfología se puede ver en la imagen de SEM de la figura 3.3. Las nanopartículas de sepiolitas poseen forma acicular de forma que el diámetro de la partícula se encuentra en la escala nanométrica mientras que su longitud se encuentra en la escala micrométrica. La estructura de este tipo de arcilla le permite comportarse como una esponja, por lo que tradicionalmente han sido empleadas cómo absorbentes industriales en la fabricación de arenas para gatos, en fabricación de morteros, cementos etc. También han sido usadas para facilitar la recogida de vertidos de petróleo, para limpieza de hidrocarburos derramados en la vía pública por su alta capacidad para la absorción de ciertos líquidos, como aislante térmico y como aditivo en alimentos para animales de granja.

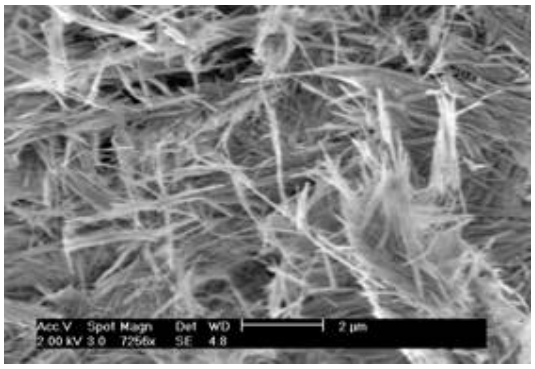


Figura 3.3. Imagen de SEM de las nanosepiolitas utilizadas

- Sepiolitas no modificadas

Químicamente las sepiolitas son un silicato de magnesio hidratado y su fórmula es $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(OH_2)4.8H_2O$. Las nanosepiolitas empleadas en este trabajo fueron proporcionadas por la empresa española Tolsa S.A. (Madrid). Las sepiolitas proporcionadas fueron un grado natural sin modificaciones superficiales. Las propiedades más relevantes de las sepiolitas están recogidas en la tabla 3.5.

Las sepiolitas presentan un aspecto terroso húmedo, con un color pardo entre marrón y grisáceo. Pese a ser un polvo con un tamaño de partícula muy pequeño no son especialmente volátiles. Las sepiolitas se usaron como posible agente nucleante en el procesado del PLA. Se verificó además a través del estudio de la bibliografía que estos materiales en su forma natural son biocompatibles (11,12).

| **Propiedades de las nanosepiolitas** | **Nanosepiolitas no modificadas (Tolsa S.A.)** |
|---|---|
| Geometría de la partícula | Acicular |
| Modificación superficial | Ninguna |
| Longitud de la partícula (µm) | 1 - 2 |
| Diámetro de la partícula (nm) | 10 |
| BET Área superficial ($m^2/g$) | 300 |

Tabla 3.5. Especificaciones de las nanosepiolitas no modificadas de Tolsa S.A.

- **Agente espumante**

En la selección del agente espumante empleado para la fabricación de las espumas de EVA y de PLA se siguieron las mismas pautas que el resto de componentes de las formulaciones. Principalmente conservar la biocompatibilidad del material final evitando el uso de agentes espumantes que pudiesen dejar residuos.

En el caso del PLA también se buscó evitar el uso de hidrocerol, debido a que este agente espumante libera agua en su descomposición la cual puede afectar negativamente a la matriz polimérica. El $CO_2$ es un agente espumante adecuado tanto para el EVA como para el PLA. Se trata además de una sustancia biocompatible que una vez concluida la formación de la espuma se difunde hacia el exterior de la misma en un corto periodo de tiempo.

- Dióxido de carbono ($CO_2$)

El $CO_2$ empleado en los procesos de espumado fue proporcionado por la empresa Air Liquide España, S.A.. El $CO_2$ suministrado se presenta en forma de gas con una elevada pureza, según el fabricante en torno al 99.999 %. Los datos del gas dados por el fabricante se presentan en la tabla 3.6.

| **Propiedades del $CO_2$** | **$CO_2$ Gas de Air Liquide** |
|---|---|
| Temperatura crítica (ºC) | 30.98 |
| Presión crítica (bar) | 73.77 |
| Temperatura del punto triple (ºC) | -56.56 |
| Presión del punto triple (bar) | 5.187 |
| Pureza (%) | 99.999 |

Tabla 3.6. Especificaciones del $CO_2$ Gas suministrado por Air Liquide S.A.

- **Carga lixiviada**

Para la fabricación de los materiales celulares mediante técnicas de lixiviación la matriz polimérica seleccionada fue el PHB por su estabilidad química y térmica. Como carga lixiviada se seleccionó el cloruro de sodio (NaCl). En la figura 3.4 se puede observar una imagen de cristales de cloruro de sodio. El NaCl presenta ventajas significativas frente a otras sustancias al tratarse de un producto biocompatible. Además presenta una elevada solubilidad en agua, evitando el uso de otros disolventes que puedan afectar a la matriz polimérica o alterar su biocompatibilidad. También es fácil de conseguir debido a su bajo coste y abundancia, y permite modificar el tamaño de sus partículas fácilmente para adaptarlo a nuestras necesidades.

- Cloruro de sodio (NaCl)

El NaCl que se introdujo en forma de carga en el precursor fue suministrado por la empresa española Panreac AppliChem. En este producto no se especifica el tamaño de partícula. Se presenta en forma de polvo blanco de grano grueso con una alta pureza del 99.5%. Esta pureza de la sal se obtiene tras un proceso de secado para eliminar toda la humedad del material. Este material fue sometido a transformaciones previas al procesado para dotarle de un tamaño de partícula específico (ver sección 3.3.2).

Figura 3.4. Imagen de microscopía óptica de cristales de NaCl

## 3.2. Procesado de materiales compuestos poliméricos biocompatibles

Durante el trabajo se han seguido tres líneas de producción diferentes. Cada una de ellas ha estado asociada a una de las matrices poliméricas. Las tres líneas sin embargo han seguido un proceso de tres etapas:

- Mezclado de los componentes
- Compactado de las mezclas para la obtención de los precursores
- Obtención del material celular

El mezclado de componentes se realizó por dos procedimientos distintos. El primero de ellos fue un proceso de típico extrusión para la incorporación de los aditivos a las matrices poliméricas. Este proceso se empleó para los materiales basados en EVA y en PLA. El segundo procedimiento fue específico para la matriz de PHB, consistió en el mezclado del polímero con el NaCl en un molino de bolas. Para poder llevar a cabo este segundo procedimiento fue necesaria una etapa previa de transformación en polvo, también conocida como micronizado, del polímero para poder realizar una mezcla homogénea con la carga. A continuación se describen cada uno de los procesos y los parámetros bajo los que se realizaron.

### 3.2.1. Mezclado de los componentes mediante extrusión

El proceso continuo de mezclado de las formulaciones se llevó a cabo en una extrusora de laboratorio Teach-Line® de doble husillo co-rotante marca Collin® modelo ZK 25 T SCD 15 (figura 3.5). El diámetro de los tornillos es de 25 mm y la relación L/D es 24 (4 × 6D). La geometría de los husillos presenta dos zonas de transporte y dos zonas de mezclado, como se observa en la figura 3.6.

Esta extrusora de doble husillo se compone de dos tornillos co-rotantes del mismo diámetro que giran dentro del cilindro, en cual está rodeado por 5 camisas calefactoras sucesivas que calientan externamente mediante resistencias eléctricas. La carga se dispersa en el polímero fundido debido a la temperatura y las fuerzas de cizalla generadas por el giro de los husillos. Este equipo pese a estar diseñado para el trabajo a escala de laboratorio permite unos elevados ratios de producción de material. Las principales características del equipo han sido recogidas en las tabla 3.6

Figura 3.5. Extrusora TEACH-LINE® ZK 25 T SCD 15 de Collin®

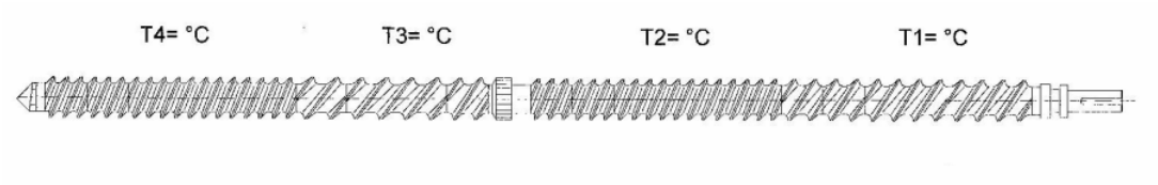


Figura 3.6. Geometría de los husillos de la extrusora.

| Parámetros | TEACH-LINE® ZK 25 T SCD 15 (Collin®) |
|---|---|
| Diámetro de los husillos (mm) | 2 x 25 |
| Relación L/D | 24 |
| Potencia (kw) | 2.2 (87 Hz) |
| Revoluciones de los tornillos por minuto ($min^{-1}$) | 210 (87 Hz) |
| Par motor (Nm) | 244 |
| Temperatura máxima de fundido (ºC) | 300 |
| Presión máxima de fundido (bar) | 250 |

Tabla 3.6. Principales características de la TEACH-LINE® ZK 25 T SCD 15 de Collin®

El proceso de extrusión llevado a cabo con las matrices de EVA y PLA fue prácticamente idéntico. Inicialmente se realizó una mezcla manual de los aditivos con el polímero. Las mezclas fueron secadas (a 40 ºC los materiales de EVA y a 50 ºC los de PLA) durante 24 horas, antes de introducirlas en la tolva de la extrusora. Una vez lograda la máxima homogeneidad el dosificador automático de la tolva introduce el material en el cilindro de la extrusora. En el interior de la extrusora el polímero funde de manera controlada en función de la temperatura. Las temperaturas elegidas fueron fijadas por encima de la temperatura de fusión del polímero pero lo más próximas posibles, debido a la presencia del almidón nativo, el cual se puede degradar con la temperatura.

El polímero fundido gira con los tornillos mezclándose lentamente con las cargas, avanzando a lo largo de la extrusora debido a la geometría de los husillos. Finalmente llega a la boquilla por donde sale al exterior el material compuesto formado por el polímero y las cargas. La abertura de la boquilla es circular por lo que material sale en forma de hilo cilíndrico. Para el enfriamiento del hilo se siguieron dos procedimientos:

- EVA: el hilo de EVA se refrigeró en un tanque de agua a temperatura ambiente, equipado con rodillos móviles para ayudar a sumergir el polímero mientras avanza en un proceso continuo.
- PLA: el PLA en estado fundido corre el riesgo de hidrolizarse en presencia del agua. Por esta razón el enfriamiento de este material se realizó en aire con la ayuda de un ventilador externo.

Tras el enfriamiento en ambos materiales los hilos se someten a un proceso de corte en una granuladora Teach-Line® CSG 171T de Collin® que podemos ver en la figura 3.7, para convertirlos en pellets cilíndricos. La longitud de los pellets puede ser modificada variando la velocidad de los rodillos de la granuladora. Tras el proceso de corte los materiales fueron extruidos nuevamente para homogenizar completamente las mezclas[3].

[3] En los materiales basados en EVA fue preciso un proceso de secado durante 24 horas a 40 ºC previo al segundo proceso de extrusión para eliminar la humedad debida al enfriamiento en agua.

Figura 3.7. Granuladora TEACH-LINE® CSG 171T de Collin®

Tanto la primera extrusión como la extrusión de homogeneización se llevaron a cabo con los mismos parámetros de extrusión, específicos para cada polímero. Los parámetros de extrusión empleados para los materiales basados en EVA están recogidos en la tabla 3.7 y para los materiales en base PLA en la tabla 3.8.

| **Parámetros de extrusión** | **Materiales compuestos basados en EVA** |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC) [Zona 1/ Zona 2/ Zona 3/ Zona 4/ Zona 5] | 85 - 90 - 95 - 100 - 105 |
| Velocidad de los husillos co-rotantes (rpm) | 50 |
| Alimentación | Automática (50%)[4] |

Tabla 3.7. Parámetros de extrusión de los materiales basados en EVA

[4]El valor en tanto por ciento de la alimentación representa la velocidad de giro del husillo que alimenta respecto a la velocidad máxima a la que puede girar.

| Parámetros de extrusión | Materiales compuestos basados en PLA |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC) [Zona 1/ Zona 2/ Zona 3/ Zona 4/ Zona 5] | 148 - 151 - 153 - 155 - 156 |
| Velocidad de los husillos co-rotantes (rpm) | 40 |
| Alimentación | Automática (30%) |

Tabla 3.8. Parámetros de extrusión de los materiales basados en PLA

Los perfiles de temperaturas fueron siempre ascendentes con el fin de minimizar la presión generada por el polímero en la boquilla. Tanto la presión en la boquilla como la potencia que requiere la extrusora para mover los husillos están monitorizadas. En ambas matrices poliméricas se pudo observar que estos parámetros aumentaban conforme aumentaba el porcentaje de carga.

Tas la finalización de los procesos de extrusión todos los materiales se secaron en un horno de aire forzado, durante 24 horas a 40 ºC los materiales en base de EVA y a 50 ºC los materiales en base de PLA. Una vez secos los materiales quedan preparados para pasar a la etapa de compactado en la que se obtuvieron los precursores sólidos.

### 3.2.2. Micronizado del polímero y preparación de la carga lixiviada

El proceso de micronizado del PHB fue una etapa previa al mezclado del polímero con la carga. El PHB Biomer® P226 se presenta en forma de pellets cilíndricos de entre 2 y 3 mm de diámetro y 4 y 6 mm de longitud. Esto implica que para poder realizar una mezcla homogénea a escala microscópica, es necesario reducir el tamaño de partícula del polímero hasta unas dimensiones comparables a la de la carga.

Para pulverizar el polímero se empleó un molinillo de cuchillas Moulinex® Modelo A505 de 180 W. Este aparato permite la molienda de 75 g de material en cada carga del calderín. Antes de introducir el polímero en el molinillo, con el fin de aumentar su rigidez y hacer posible su molienda, este se enfrió en nitrógeno líquido (-195.8 ºC). Una vez frío

el polímero se retiró del baño de nitrógeno líquido, se introdujo en el calderín y se realizó una molienda durante 30 segundos. El material molido fue tamizado, recogiéndose las partículas por debajo de un tamaño de las 500 μm cuyo aspecto se puede ver en la figura 3.8.

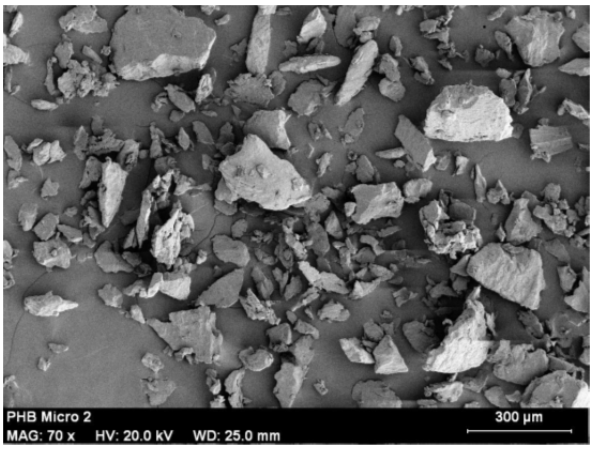


Figura 3.8. Imagen de SEM de las partículas del Biomer® P226 micronizado

El NaCl también implicó una preparación previa al proceso de mezclado. Este proceso requirió la molienda en el mismo dispositivo que el polímero pero sin necesidad de enfriamiento. Tras el molido se realizó un tamizado recogiéndose partículas en dos rangos de tamaño, entre 125 y 160 μm y entre 160 y 250 μm (Figura 3.9).

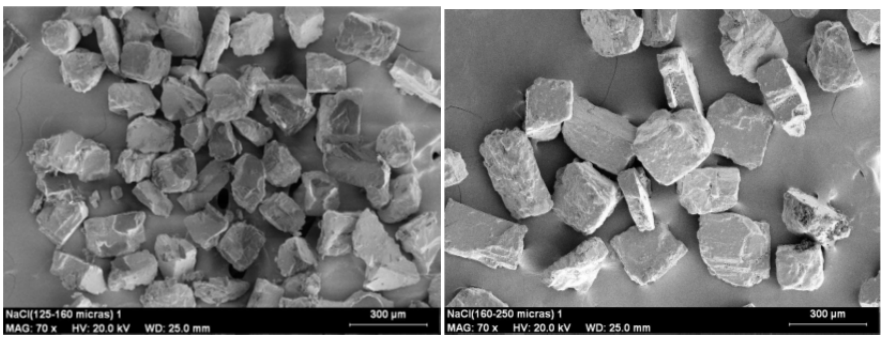


Figura 3.9. Imagen de SEM de las partículas de NaCl tras la molienda: partículas entre 125 y 160 μm (izquierda) y partículas entre 160 y 250 μm (derecha)

El proceso de tamizado se llevó a cabo en una tamizadora Ortoalresa Modelo VIBRO (Figura 3.10). Este equipo dispone de una capacidad de carga de 6 kg, y se mueve en tres ejes de diferente dirección con un desplazamiento de 3 mm y una frecuencia entre 50 y 60 Hz, de modo que el material se reparte homogéneamente por

la superficie de los tamices. Cada ciclo de tamizado se realizó a lo largo de una hora procediéndose posteriormente a retirar las partículas demasiado grandes para atravesar los tamices.

Figura 3.10. Tamizadora Ortoalresa Modelo VIBRO

### 3.2.3. Mezclado en molino de bolas

Para la preparación de los materiales basados en PHB se realizó un proceso de mezclado de componentes sin fundir la matriz polimérica. Este proceso se realizó con un molino de bolas de Ortoalresa que se muestra en la figura 3.11. Este molino cuenta con un recipiente metálico con recipientes más pequeños de polietileno para el mezclado.

Figura 3.11. Molino de bolas y recipiente metálico de Ortoalresa

El proceso de mezcla se realiza llenando hasta la mitad del volumen con las proporciones adecuadas de los componentes el recipiente de polietileno, este se introduce a su vez en el recipiente metálico de manera que quede perpendicular a su eje, como se muestra en la figura 3.12. Las formulaciones se mezclaron durante 6 horas

con una velocidad de giro de 50 rpm, alcanzando de este modo mezclas totalmente homogéneas.

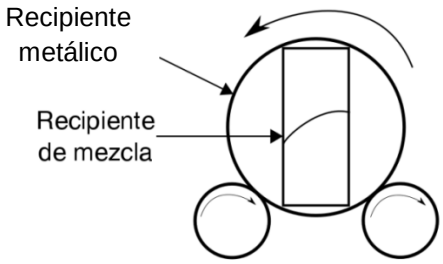


Figura 3.12. Esquema del montaje para el mezclado en el molino de bolas

### 3.2.4. Compactado de los materiales

La siguiente etapa del proceso de fabricación consistió en el compactado de los componentes para la obtención de los precursores. Se siguieron dos líneas de procesado diferentes: los materiales que fueron procesados en la extrusora (EVA, PLA) fueron compactados mediante moldeo por inyección, mientras que los materiales que fueron mezclados en el molino de bolas (PHB) fueron termoconformados mediante moldeo por compresión. Ambos procesos se explican con detalle a continuación.

#### 3.2.4.1. Proceso de moldeo por inyección

El moldeo por inyección es uno de los procesos más comunes en la industria del plástico para la fabricación de piezas. Este proceso permite fabricar piezas en un amplia variedad de geometrías, con una alta tasa de reproducibilidad y a gran velocidad.

El proceso de inyección para la fabricación de los precursores sólidos se empleó en los materiales basados en EVA y en PLA. Este proceso se realizó en la microinyectora BABYPLAST® 6/10P de empresa Cronoplast® que se muestra en la figura 3.13. Este equipo está diseñado para inyección de pequeñas piezas tanto a nivel de laboratorio como a escala industrial. Un particularidad del equipo BABYPLAST® 6/10P es que, a diferencia de la mayor parte de las inyectoras que hay en el marcado, no lleva acoplado ningún sistema de extrusión previo al sistema de inyección. Por este motivo las formulaciones debieron ser extruidas previamente, dado que nos es posible realizar la mezcla en el propio equipo.

Figura 3.13. Inyectora BABYPLAST® 6/10P de Cronoplast

Esta inyectora consta de 4 zonas calefactadas mediante resistencias eléctricas cuya temperatura se controla mediante termopares: la cámara de plastificación, la cámara de inyección, la boquilla y el molde (el molde a su vez se divide en dos piezas que pueden ser calentadas individualmente). Desde la tolva el material entra en la cámara de plastificación empujado por un pistón de carga, en esta zona el material se calienta y comienza a fundir, el mismo pitón empuja el material fundido a la cámara de inyección. En la cámara de inyección el material fundido alcanza la temperatura óptima para ser inyectado y el pistón de inyección lo introduce en un molde de colada fría a través de la boquilla. El control de las temperaturas y las presiones son fundamentales para una correcta inyección del material. En la tabla 3.9 se muestran las especificaciones técnicas del equipo.

Es importante tener en cuenta que el valor de presión hidráulica que se fija en el equipo es diferente a la presión específica. En la figura 3.14 se presenta la gráfica proporcionada por el fabricante para conocer la presión específica sobre el material en función de la presión fijada, recordando que nuestro equipo trabaja con un pistón con un diámetro de 14 mm.

| Parámetros | BABYPLAST® 6/10P de Cronoplast |
|---|---|
| Diámetro del pistón (mm) | 14 |
| Volumen ($cm^3$) | 9 |
| Fuerza de cierre (kN) | 62.5 |
| Carrera de apertura (mm) | 30 - 110 |
| Presión hidráulica ($kg/m^2$) | 130 |
| Potencia (kw) | 3 |
| Temperatura máxima (ºC) | 420 |
| Ciclo en vacío (s) | 2.1 |

Tabla 3.9. Principales características de la Inyectora BABYPLAST® 6/10P de Cronoplast

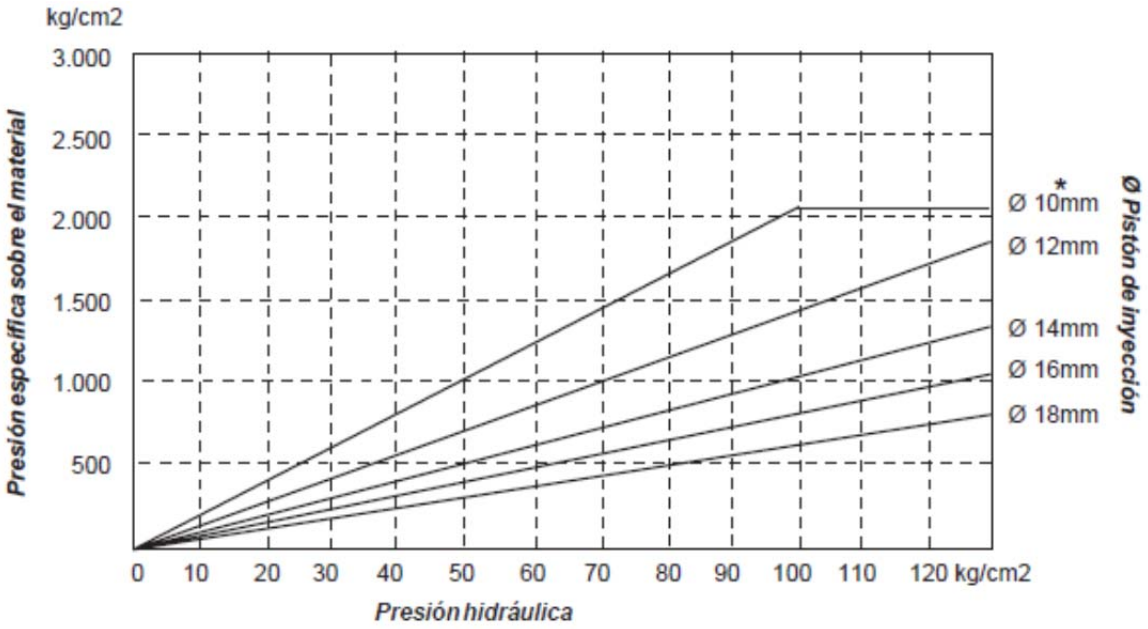


Figura 3.14. Diagrama de las presiones de inyección de la inyectora BABYPLAST® 6/10P

De la misma manera que en las extrusiones, para el proceso de inyección se emplearon diferentes parámetros para los materiales basados en EVA y para los

materiales basados en PLA. Los parámetros para la inyección de EVA se muestran en la tabla 3.10. Estos parámetros se obtuvieron empíricamente mediante diversas pruebas con el material puro, intentado emplear las temperaturas más bajas y el menor tiempo de ciclo posible. Una de las operaciones que más influye sobre este tiempo de ciclo es el tiempo de enfriamiento del material dentro del molde, un tiempo excesivamente corto no permitirá al material solidificar completamente causando deformaciones en la pieza tras la apertura del molde.

| **Parámetros de inyección** | **Materiales compuestos basados en EVA** |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC) [R1 (Plastificación)/R2 (Inyección)/R3 (Boquilla)/R4 (Molde fijo)/R5 (Molde móvil)] | 150 - 155 - 160 - 30 - 30 |
| Geometría del molde (mm) | 82 x 15 x 2 |
| Recorrido del pistón de inyección (mm) | 35 |
| 1ª Presión (bar) | 120 |
| 2ª Presión (bar) | 125 |
| Tiempo de ciclo (s) | 65 |

Tabla 3.10. Parámetros de inyección de los materiales basados en EVA

Los parámetros empleados para la inyección del PLA se muestran en la tabla 3.11. El procedimiento para la selección de estos parámetros fue similar que para el EVA, sin embargo en este material se inyectaron piezas con dos geometrías diferentes (prismas de 2 y 4 mm de espesor); algunos de los parámetros tuvieron que ser modificados para que la inyección fuese adecuada. A diferencia del EVA el PLA es un material con una elevada rigidez; esto generó que en la apertura de los moldes, en ocasiones, se desprendiese la colada de la pieza dejando obstruido el bebedero del molde. Este problema se solucionó acortando el tiempo de enfriamiento para que la pieza no rigidizase completamente dentro del molde y no separase la colada, y lubricando el molde y el bebedero con un lubricante industrial basado en

politetrafluoroetileno (teflón) y silicona de la empresa RS Components. Esto obligó a que las piezas debieran ser limpiadas después de la inyección para así eliminar los restos de este lubricante.

| Parámetros de inyección | Materiales compuestos basados en PLA |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC) [R1 (Plastificación)/R2 (Inyección)/R3 (Boquilla)/R4 (Molde fijo)/R5 (Molde móvil)] | 195 - 205 - 230 - 35 - 35 |
| Geometría del molde (mm) | 82 x 15 x 2<br>82 x 15 x 4 (*)[5] |
| Recorrido del pistón de inyección (mm) | 30<br>36 (*) |
| 1ª Presión (bar) | 110 |
| 2ª Presión (bar) | 115 |
| Tiempo de ciclo (s) | 80<br>85 (*) |

Tabla 3.11. Parámetros de inyección de los materiales basados en PLA

### 3.2.4.2. Proceso de moldeo por termoconformado

La etapa final de la fabricación de los precursores basados en PHB es el moldeo por compresión. El termoconformado se llevó a cabo en una prensa de platos calientes, fabricada por los talleres Remtex S.L., la cual se muestra en la figura 3.15, se trata de una prensa controlada por ordenador, que genera un máximo de 2.7 MPa y alcanza una temperatura de 350 ºC. Se fabricaron precursores cilíndricos de 150 mm de diámetro y 5 mm de espesor en un molde de acero. En la figura 3.16 se pude observar un diagrama del montaje para el prensado. Cabe mencionar que entre las tapas de acero del molde y

[5] Los parámetros marcados con (*) son aquellos que debieron ser modificados por el cambio en la geometría del molde.

el material se colocaron láminas de aluminio para mantener limpio el precursor, transmitiendo correctamente los flujos térmicos y evitando la contaminación durante el proceso.

Figura 3.15. Prensa de platos calientes de Remtex S.L.

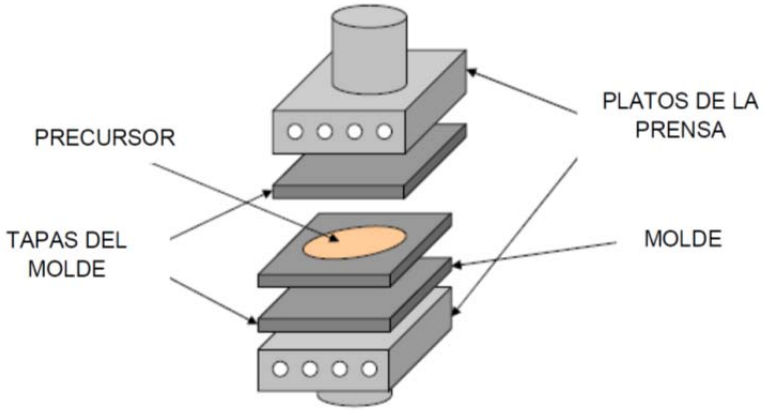


Figura 3.16. Esquema del proceso de termoconformado

Para realizar el termoconformado los platos de la prensa se precalentaron hasta alcanzar una temperatura estable de 170 ºC. Se introdujo el molde y se ejerció presión en dos fases:

- En la primera fase se llegó hasta 1.1 MPa y se mantuvo la presión durante 3 minutos. De esta forma el polímero comienza a fundir embebiendo las partículas de la carga inorgánica.

- En la segunda etapa se eleva la presión hasta 2.2 MPa y se mantiene durante 10 minutos permitiendo el compactado del material.

Una vez concluido el termoconformado se debe enfriar el molde. Esto se realizó en una prensa hidráulica manual MEGA KCK 30TON de la empresa ABCO (Figura 3.17). Se sometió el molde a una presión de 0.6 MPa y se dejó enfriar hasta alcanzar entre 40 y 45 ºC. Una vez frio se procedió a la extracción del molde del material fabricado, la cual se puede ver en la figura 3.18.

Figura 3.17. Prensa hidráulica manual MEGA KCK 30TON de ABCO

Figura 3.18. Precursor de Biomer® P226 y NaCl

Una vez extraído el percusor se procedió a su corte en dos tipos de prismas: unos de dimensiones 1.5 x 0.5 x 0.5 $cm^3$ y otros de dimensiones 2.5 x 2.5 x 0.5 $cm^3$. Estos prismas pasaron a la etapa de obtención del material celular por lixiviación (ver sección 3.3.2).

## 3.3. Descripción técnica de los procesos de obtención de materiales celulares

Estos procesos fueron las últimas transformaciones que se realizaron con los materiales. Los precursores sólidos fueron sometidos a diferentes tratamientos que permitieron obtener materiales celulares. Se realizaron dos operaciones diferentes y nuevamente se siguieron idénticos procesos para los materiales basados en EVA y en PLA, un proceso de expansión por disolución de $CO_2$. Con el PHB se realizó una técnica de lixiviación en el que, mediante la eliminación de uno de los componentes del material, se obtuvo un material celular.

Como ya se ha mencionado ambos procesos físicos de obtención de materiales se escogieron para evitar el uso de agentes hinchantes químicos. Las técnicas empleadas y los parámetros se describen a continuación.

### 3.3.1. Espumación por disolución de $CO_2$

En los materiales con matrices de EVA y PLA se realizaron procesos de espumación por disolución de $CO_2$. Sin embargo en cada uno de estos materiales los parámetros y las líneas de producción empleadas fueron diferentes. Por este motivo la descripción de la metodología utilizada se ha dividido en dos apartados.

#### 3.3.1.1. Materiales en base EVA

Para los materiales en base EVA el proceso de disolución del $CO_2$ se realizó bajo condiciones subcríticas. Para ello se introdujeron las probetas inyectadas cortadas por la mitad en prismas de 4.1 x 1.5 x 0.2 $cm^3$ en una bomba presurizada modelo 1108 fabricada por Parr Instrument Company. Esta bomba que se puede ver en la figura 3.19 posee un volumen de 350 ml y aguanta una presión máxima de 4 MPa.

Las probetas es envolvieron en papel de filtro para facilitar que el $CO_2$ permease homogéneamente por todas las caras y evitar el contacto de unas probetas con otras. Las probetas se introdujeron en la bomba con una presión de $CO_2$ de 4 MPa a temperatura ambiente durante 2 horas. Se realizaron una serie de ensayos preliminares para determinar el tiempo necesario para alcanzar la saturación de los materiales.

Figura 3.19. Bomba presurizada modelo 1108 de Parr Instrument Company

Una vez saturadas las probetas se extrajeron del autoclave (despresurización manual) y se dejaron desorber durante 3 minutos. La siguiente etapa fue la de expansión del material, esta etapa se realizó de dos maneras diferentes:

- Método 1: La expansión se produjo en un baño de agua caliente Precisterm de 5 litros de la empresa Selecta S.A. (Figura 3.20). Este proceso se realizó a 60 ºC y las muestras permanecieron en el baño durante 2 minutos. Pasado ese tiempo las probetas expandidas se introdujeron en un baño de agua fría con una temperatura de entre 0 y 5 ºC durante 3 minutos.

- Método 2: La expansión se produjo en un baño de ultrasonidos Bio Meta UR1 de Retsch® (Figura 3.21). Este dispositivo cuenta con dos fuentes de ultrasonidos de 240 W a 35 Hz situadas bajo el baño y un grifo para permitir el vaciado. En este baño se introdujo agua caliente a 60 ºC y se realizó la expansión sonicando de manera continua durante 2 minutos. Pasado ese tiempo las probetas expandidas se introdujeron en un baño de agua fría con una temperatura de entre 0 y 5 ºC durante 3 minutos.

Ambos métodos permiten la expansión libre del material, conllevando cambios en su geometría. Una vez realizado este proceso los materiales celulares quedaron listos para ser caracterizados.

Figura 3.20. Baño de agua caliente Precisterm 5L de la empresa Selecta S.A.

Figura 3.21. Baño de ultrasonidos Bio Meta UR1 de Retsch®

### 3.3.1.2. Materiales en base PLA

Para los materiales en base PLA el proceso de disolución del $CO_2$ se realizó bajo condiciones supercríticas. Para ello se introdujeron las probetas inyectadas cortadas por la mitad en prismas de 4.1 x 1.5 x 0.2 $cm^3$ en un gradilla metálica para que la probetas pudiesen absorber el $CO_2$ homogéneamente por todas sus caras. El autoclave empleado para realizar la disolución de $CO_2$ en el PLA se muestra en la figura 3.22; es un equipo calefactado que puede alcanzar una temperatura de 150 ºC y una presión de 15 MPa.

Antes de introducir los materiales el autoclave fue precalentado a 40 ºC durante 2 horas, con el fin de alcanzar una temperatura homogénea en todas las zonas. Tras introducir las probetas el autoclave se presurizó con 8 MPa de $CO_2$. El proceso de disolución en este caso fue de 24 horas. Las condiciones en las que se realizó el proceso fueron obtenidas a través de pruebas preliminares.

Figura 3.22. Autoclave empleado para la disolución de $CO_2$ en PLA

Tras despresurizar el autoclave de forma manual las probetas se dejaron desorber durante 4 minutos. Y se procedió a realizar el proceso de expansión, en el cual se emplearon dos métodos distintos, el primero en un horno de aire forzado de la marca Selecta a 170 ºC durante 30 segundos y enfriando las espumas en un baño de agua entre 0 y 5 ºC, y el segundo en un baño de aceite Univeba (Figura 3.23), con capacidad para 2.5 litros y con un temperatura máxima de 200 ºC. El baño se llenó con una silicona líquida termorresistente suministrada por la empresa Scharlab y con una densidad de 960 kg/m$^3$, una viscosidad de entre 95 y 105 mm$^2$/s, completamente transparente y que permite trabajar entre -50 y 190 ºC.

Figura 3.23. Baño de aceite Univeba de la empresa Selecta S.A.

Con la temperatura del baño estabilizada a 170 ºC los materiales se sumergieron durante 30 segundos para su expansión. Las espumas se enfriaron rápidamente en agua a una temperatura de entre 0 y 5 ºC con detergente concentrado neutro Assert

Glasor suministrado por ECOLAB, de este modo se pudo además limpiar el aceite de silicona depositado en la superficie. Un vez limpios los materiales celulares quedaron listos para ser caracterizados.

Cabe mencionar que debido a la geometría de las probetas espumadas y el efecto de los diferentes procesos de fabricación sobre la cristalinidad (en especial la disolución del $CO_2$), el proceso de espumación fue muy complicado dando lugar a materiales celulares con densidades elevadas. Esta eventualidad limitó el estudio que se realizó sobre estos materiales.

### 3.3.2. Obtención de materiales celulares por lixiviación

Esta fue la última etapa en la vía de producción de los materiales celulares basados en PHB. Los prismas de 1.5 x 0.5 x 0.5 $cm^3$ fueron fracturados en nitrógeno líquido previamente al proceso de lixiviación. La fractura se realizó evitar la deformación de la estructura celular ya estos especímenes fueron preparados para realizar SEM y observar el material antes y después de la eliminación del NaCl.

Para ayudar a la disolución del NaCl el proceso de lixiviación que se llevó a cabo dentro de un baño de ultrasonidos Bio Meta UR1 de Retsch® (figura 3.21), sumergiendo los prismas en agua destilada a temperatura ambiente. Cada prisma recibió un total de 16 baños de 15 minutos con ultrasonidos, el agua destilada fue reemplazada después de cada baño para eliminar el NaCl disuelto.

Los materiales celulares obtenidos fueron envueltos en papel secante y se les dejo secar durante 3 días a temperatura ambiente; este papel secante fue reemplazado diariamente. Un vez secos los materiales quedaron listos para ser caracterizados.

## 3.4. Formulaciones bajo estudio

A continuación se describen las formulaciones de los materiales compuestos que han sido estudiados a lo largo de este trabajo.

La tabla 3.12 recoge las formulaciones de los materiales basados en EVA. Estos materiales estuvieron compuestos por el grado de EVA PA-440 (Tabla 3.1) y por el grado de almidón nativo Meritena® 100 (Tabla 3.4). La columna de la derecha recoge la nomenclatura en la que se indica en primer lugar el tipo de polímero de la matriz polimérica (EVA), seguido de una barra y a continuación el tipo de carga con el porcentaje en peso de carga mezclada con la matriz. De este modo un material con un 85% de PA-440 y un 15% de Meritena® 100 se nombra: EVA/Almidón 15%. Como se puede ver en esta tabla se han fabricado materiales con contenidos crecientes de almidón hasta llegar a un 50% en peso de almidón.

| **Material** | **Composición (% en peso) [EVA / Almidón]** | **Nomenclatura** |
|---|---|---|
| PA-440 | 100 / 0 | EVA |
| PA-440 / Meritena 100 | 97.5 / 2.5 | EVA/Almidón 2.5% |
| PA-440 / Meritena 100 | 95 / 5 | EVA/Almidón 5% |
| PA-440 / Meritena 100 | 90 / 10 | EVA/Almidón 10% |
| PA-440 / Meritena 100 | 85 / 15 | EVA/Almidón 15% |
| PA-440 / Meritena 100 | 80 / 20 | EVA/Almidón 20% |
| PA-440 / Meritena 100 | 70 / 30 | EVA/Almidón 30% |
| PA-440 / Meritena 100 | 50 / 50 | EVA/Almidón 50% |

Tabla 3.12. Formulaciones bajo estudio de los materiales con matriz polimérica de EVA PA-440

La tabla 3.13 recoge las formulaciones de loa materiales basados en PLA. Esto materiales se compusieron del grado de PLA Ingeo® 2003D (Tabla 3.2), el grado de almidón nativo Meritena® 200 (Tabla 3.4) y las nanosepiolitas naturales sin modificación proporcionadas por Tolsa (Tabla 3.5).

Para la nomenclatura en este caso se nombra primero la matriz polimérica, seguida de un número que indica el porcentaje en peso de carga contenido en el material seguido de "A" en el caso del almidón o "Sep" en el caso de las nanosepiolitas. De este modo para un material con una 80% de PLA y un 20% de almidón la nomenclatura fue PLA20A y para un material con un 89% de PLA, un 10 de almidón y un 1% de nanosepiolitas la nomenclatura es PLA10A1Sep.

Como se recoge en la tabla se ha trabajado con materiales que incorporan cantidades crecientes de almidón, hasta un 30% en peso de almidón y para algunos de los materiales fabricados se ha incorporado hasta un 1% en peso de sepiolitas.

| Material | Composición [PLA / Almidón / Sepiolitas] (% en peso) | Nomenclatura |
|---|---|---|
| Ingeo 2003D | 100 / 0 / 0 | Ingeo™ 2003D |
| Ingeo 2003D / Meritena 200 | 90 / 10 / 0 | PLA con 10% de almidón |
| Ingeo 2003D / Meritena 200 | 80 / 20 / 0 | PLA con 20% de almidón |
| Ingeo 2003D / Meritena 200 | 70 / 30 / 0 | PLA con 30% de almidón |
| Ingeo 2003D / Meritena 200 / Tolsa | 89 / 10 / 1 | PLA con 10% de almidón y 1% de sepiolitas |
| Ingeo 2003D / Meritena 200 / Tolsa | 79 / 20 / 1 | PLA con 20% de almidón y 1% de sepiolitas |
| Ingeo 2003D / Meritena 200 / Tolsa | 69 / 30 / 1 | PLA con 30% de almidón y 1% de sepiolitas[6] |

Tabla 3.13. Formulaciones bajo estudio de los materiales con matriz polimérica de PLA Ingeo® 2003D

La tabla 3.14 muestra las formulaciones empleadas en los materiales basados en PHB. En este caso hay dos factores a considerar en cada formulación:

- El contenido en peso de carga que va ser lixiviada.
- El tamaño de partícula de la carga lixiviada.

[6] Esta formulación presentó numerosos problemas. En el procesado, su excesiva rigidez hizo muy complicado su manejo, principalmente la inyección, proceso en el cual las probetas no se obtenían correctamente presentando fracturas y problemas en el llenado del molde. Por este motivo el estudio de esta formulación no está completo a lo largo del trabajo.

De este modo en la nomenclatura se emplea primero un número que indica el porcentaje en peso de NaCl que hay en el precursor y a continuación un letra F para un tamaño de partícula entre 125 y 160 μm y G para un tamaño entre 160 y 250 μm.

En este caso las cantidades de NaCl se varían entre un 70% y un 85% en peso y para cada cantidad se fabricaron materiales con dos tamaños de partículas de NaCl diferentes.

| **Material** | **Composición [PHB / NaCl] (% en peso)** | **Tamaño de partícula de NaCl (μm)** | **Nomenclatura** |
|---|---|---|---|
| P226 | 100 / 0 | - | Puro |
| P226 / NaCl | 30 / 70 | 125 - 160 | 70F |
| P226 / NaCl | 30 / 70 | 160 - 250 | 70G |
| P226 / NaCl | 25 / 75 | 125 - 160 | 75F |
| P226 / NaCl | 25 / 75 | 160 - 250 | 75G |
| P226 / NaCl | 20 / 80 | 125 - 160 | 80F |
| P226 / NaCl | 20 / 80 | 160 - 250 | 80G |
| P226 / NaCl | 15 / 85 | 125 - 160 | 85F |
| P226 / NaCl | 15 / 85 | 160 - 250 | 85G |

Tabla 3.14. Formulaciones bajo estudio de los materiales con matriz polimérica de PHB Biomer® P226

## 3.5. Técnicas experimentales de caracterización

Las técnicas empleadas durante la tesis para caracterizar tanto los precursores sólidos como los materiales celulares se presentan a continuación. Estas técnicas se han agrupado en cuatro tablas: la tabla 3.15 recoge las técnicas de caracterización microscópica, la tabla 3.16 las de caracterización macroscópica, la tabla 3.17 contiene las técnicas de caracterización térmica y finalmente la tabla 3.18 contiene las técnicas de caracterización mecánica y acústica.

Dado que todas ellas son técnicas habituales de caracterización y que en muchas de ellas se siguen procedimientos estándar de medida no se detallan en este apartado, aunque de dichos procedimientos hablaremos en el capítulo 4.

| **Técnica de caracterización microscópica** | **Equipo de medida** | **Método** |
|---|---|---|
| Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier | Espectrómetro Bruker Tensor 27 FTIR | - |
| Microscopía electrónica de barrido[7] | Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 820 | - |
| Microscopía óptica de luz polarizada | Microscopio óptico de luz polarizada Leica DM2500M | - |

Tabla 3.15. Técnicas de caracterización microscópica empleadas durante el desarrollo de la investigación

[7] Las imágenes de los materiales celulares obtenidas por SEM sirvieron para estudiar la estructura celular mediante un software desarrollado en CellMat (24).

| Técnica de caracterización macroscópica | Equipo de medida | Método |
|---|---|---|
| Medida del índice de fluidez | ATS-FAAR s.p.a. modelo Twel Vindex | UNE-EN ISO 1133-1 (13) |
| Determinación de la densidad | Balanza Mettler Toledo AT261 | UNE-EN ISO 1183-1 (14) |
| | Picnómetro de gas Micromeritics AccuPyc II 1340 | ASTM D1622 (15) |
| Medida del contenido de celda abierta | Eijkelcamp 08.06 Langer | ASTM D6226 (16) |
| | Picnómetro de gas Micromeritics AccuPyc II 1340 | |

Tabla 3.16. Técnicas de caracterización macroscópica empleadas durante el desarrollo de la investigación

| Técnica de caracterización térmica | Equipo de medida | Método |
|---|---|---|
| Calorimetría diferencial de barrido (DSC) | DSC Mettler Toledo DSC822[e] | - |
| Análisis termogravimétrico (TGA) | TGA Mettler Toledo TGA/SDTA851[e] | - |

Tabla 3.17. Técnicas de caracterización térmica empleadas durante el desarrollo de la investigación

| Técnica de caracterización mecánica y acústica | Equipo de medida | Método |
|---|---|---|
| Propiedades mecánicas: Ensayo de compresión | Máquina de ensayos universal Instron, modelo 5500R6025 | ASTM D1621 (17)[8] UNE-EN ISO 604 (18)[9] |
| Propiedades mecánicas: Ensayo de flexión | Máquina de ensayos universal Instron, modelo 5500R6025 | UNE-EN ISO 178 (19) |
| Análisis Mecánico Dinámico (DMA) | Perkin Elmer DMA7 | - |
| Dureza Shore A/D | Durómetro Bareiss U72 | UNE-EN ISO 868 (22) |
| Propiedades acústicas | Tubo de impedancias tipo 246 de Brüel & Kjær | UNE-EN ISO 10534-2 (23) |

Tabla 3.18. Técnicas de caracterización mecánica y acústica empleadas en el desarrollo de la investigación

[8] Esta norma fue utilizada en los ensayos mecánicos de compresión de los materiales celulares poliméricos.

[9] Esta norma fue utilizada en los ensayos mecánicos de compresión de los materiales sólidos poliméricos.

## 3.6. Bibliografía


1. Raquez JM, Habibi Y, Murariu M, Dubois P. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. Prog Polym Sci. 2013;38(10-11):1504–42.

2. Dean D, Obore AM, Richmond S, Nyairo E. Multiscale fiber-reinforced nanocomposites: Synthesis, processing and properties. Compos Sci Technol. 2006;66:2135–42.

3. Ray SS, Bousmina M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. Prog Mater Sci. 2005;50(8):962–1079.

4. Rodríguez Pérez MÁ. Propiedades térmicas y mecánicas de las espumas de poliolefinas. Tesis doctoral. Universidad de Valladolid; 1998.

5. Román Lorza S. Fabricación y caracterización de materiales celulares retardantes de llama libres de halógenos basados en poliolefinas. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid; 2010.

6. Rodríguez-Pérez MA, Simoes Delatore R, Román Lorza S, Lainez Alvarez M, Montoya Mesa C, Constantino CJL, et al. Foaming of EVA/Starch Blends: Characterization of the Structure, Physical Properties, and Biodegradability. Polym Eng Sci. 2012;52(1):62–70.

7. Vroman I, Tighzert L. Biodegradable polymers. Materials (Basel). 2009;2:307–44.

8. Savioli Lopes M, Jardini AL, Maciel Filho R. Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications. Procedia Eng. 2012;42:1402–13.

9. Raposeiro I, Fonseca M, Duarte AP, Bordado JM. Functional polyesters. Macromol Symp. 2013;331-332(1):97–108.

10. Simoes RD, Rodriguez-Perez MA, De Saja JA, Constantino CJL. Tailoring the Structural Properties of PVDF and P(VDF-TrFE) by Using Natural Polymers as Additives. Polym Eng Sci. 2009;49(11):2150–7.

11. Lizarbe M a, Olmo N, Gavilanes JG. Outgrowth of fibroblasts on sepiolite-collagen complex. Biomaterials. 1987;8(1):35–7.

12. Warheit DB, Sayes CM, Frame SR, Reed KL. Pulmonary exposures to Sepiolite nanoclay particulates in rats: Resolution following multinucleate giant cell formation. Toxicol Lett. 2010;192(3):286–93.

13. UNE-EN ISO 1133-1:2012, Plastics - Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and

melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics - Part 2: Method for materials sensitive to time-temperature history and/or moisture (ISO 1133-2:2011).

14. UNE-EN ISO 1183-1:2012, Plastics - Methods for determining the density of non-cellular plastics - Part 1: Immersion method, liquid pyknometer method and titration method (ISO 1183-1:2004).

15. ASTM D1622 – 08: Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics, ICS Number Code 83.100 (Cellular materials).

16. ASTM D6226 – 10: Standard Test Method for Open Cell Content of Rigid Cellular Plastics, ICS Number Code 83.080.01 (Plastics in general).

17. ASTM D1621: Standard Test Method for Compressive Properties Of Rigid Cellular Plastics, ICS Number Code 83.100 (Cellular materials).

18. UNE-EN ISO 604:2003, Plásticos - Determinación de las propiedades en compresión (ISO 604:2002). 2003;

19. UNE-EN ISO 178:2011, Plastics - Determination of flexural properties (ISO 178:2010).

20. UNE-EN ISO 527-1:2012, Plásticos - Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios genrales (ISO 527-1:2012). 2010;

21. UNE-EN ISO 527-2:2012, Plásticos - Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión (ISO 527-2:2012). 2010;

22. UNE-EN ISO 868:2003, Plastics and ebonite - Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness) (ISO 868:2003).

23. UNE-EN ISO 10534-2:2002, Acoustics - Determination of sound absorption coefficient and impedance in impedances tubes - Part 2: Transfer-function method. (ISO 10534-2:1998).

24. Pinto J, Solorzano E, Rodriguez-Perez M a., de Saja J a. Characterization of the cellular structure based on user-interactive image analysis procedures. J Cell Plast. 2013;49(7):555–75.

# Capítulo 4.

## Caracterización Microscópica, Macroscópica y Térmica de los Materiales

## Índice

4.1 Introducción

4.2 Caracterización de los materiales en base EVA

4.3 Caracterización de los materiales en base PLA

4.4 Caracterización de los materiales en base PHB

4.5 Bibliografía

## 4.1. Introducción

A lo largo del capítulo anterior se realizó la descripción detallada de los métodos de fabricación que se emplearon para la obtención de los precursores sólidos y los materiales celulares, así como la enumeración de las técnicas de caracterización utilizados. En este nuevo capítulo se recogen los resultados de la caracterización de las materias primas, así como de los materiales, precursores y espumas que se obtuvieron, explicando a su vez las técnicas de empleadas.

En cualquier proceso de fabricación es de vital importancia el control del estado de los materiales en cada etapa del proceso; los materiales presentan ventanas de trabajo, las cuales comprenden los rangos en los que se pude variar un determinado parámetro para poder realizar el proceso sin dañar el material. El estudio que se ha realizado de estos materiales ha analizado el estado inicial y los cambios que se han producido en ellos desde el mezclado de las materias primas hasta la obtención final del producto celular final.

El uso de matrices poliméricas diferentes y de líneas de fabricación distintas para cada material tiene como consecuencia que en cada material haya sido necesario emplear distintos procedimientos y líneas de análisis. Por este motivo el capítulo se divide en tres secciones, cada uno de los cuales se dedica a una de las tres matrices poliméricas: EVA; PLA y PHB. A su vez, los resultados de la caracterización de cada material se han clasificado en la medida de lo posible, en dos subapartados.

Las materias primas y los materiales sólidos han sido estudiados en el primer subapartado poniendo atención a su morfología y propiedades de partida. Un segundo subapartado recoge los resultados obtenidos en el estudio de los materiales celulares obtenidos para cada tipo de matriz.

## 4.2. Caracterización de los materiales en base EVA

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de los materiales con matriz de EVA. Las materias primas empleadas fueron el EVA en forma de granza y el almidón nativo en forma de polvo. Estas mezclas no presentaron grandes problemas en su procesado debido a la baja temperatura a la que funde el EVA, que permite una cómoda ventana de trabajo compatible con una carga como el almidón, cuyas propiedades podrían verse alteradas en condiciones de alta temperatura y humedad.

Las materias primas se mezclaron mediante una extrusora de doble husillo y los sólidos se fabricaron en una inyectora, tal y como se ha descrito en la sección 3.2.4.1. En el caso de la caracterización acústica fue necesario preparar planchas por termoconformado para así obtener probetas con suficiente superficie para realizar los ensayos (ver sección 3.2.4.2). Mediante estos procesos se fabricaron los materiales compuestos sólidos que se estudiaron en la primera parte del trabajo, prestando atención a la homogeneidad de los materiales compuestos y a los cambios presentes en la matriz polimérica, tanto por la presencia de la carga como por las condiciones a las que se vio sometida. Los materiales celulares se obtuvieron mediante el espumado por disolución de $CO_2$. En esta parte de la investigación se recurrió al uso de ultrasonidos durante la etapa de expansión con el fin de generar cambios en la estructura celular, de este modo se estudió tanto el efecto de la cantidad de carga, como el resultado de aplicar ultrasonidos.

### 4.2.1. Caracterización de las materias primas y los precursores sólidos en base EVA

A continuación se presentan los resultados de la caracterización de las materias primas y los precursores. El EVA y especialmente el almidón que contienen estos materiales son materias primas delicadas y susceptibles de ver comprometidas sus propiedades por el efecto de las condiciones de procesado; por este motivo se controló cuidadosamente la influencia de los diferentes tratamientos sobre las materias primas. También se midieron otras propiedades con el objetivo determinar que las características de los precursores se correspondiesen con las esperadas.

#### 4.2.1.1. Determinación de la densidad

Bajo este título presentamos una relación de densidades de los materiales basados en EVA. Su determinación comporta una técnica de preparación de las muestras ya que mientras que el almidón es un material con alta tendencia a absorber agua, y en presencia de esta cambian sus propiedades (se puede producir la gelatinización del almidón), el EVA es estable en presencia de agua y posee poca absorción de la misma.

Por estos motivos el método que se empleó para determinar la densidad de los sólidos fue el basado en el principio de Arquímedes, que pese a que requiere sumergir en agua los materiales la operación se hace en un corto periodo de tiempo, no produciendo cambios que alteren la medida.

Los resultados de la medida de la densidad se recogen en la tabla 4.1 junto con los valores de densidad teórica calculados por la regla de las mezclas. Este cálculo se realizó recurriendo a la ecuación 4.1, en la cual $X_{EVA}$ es la fracción en masa de EVA, $\rho_{EVA}$ es la densidad del EVA, $X_{Almidon}$ es la fracción en masa de almidón y $\rho_{Almidon}$ es la densidad del almidón.

$$\frac{1}{\rho_{precursor}} = \frac{X_{EVA}}{\rho_{EVA}} + \frac{X_{Almidon}}{\rho_{Almidon}} \qquad (4.1)$$

Estas medidas se realizaron en una balanza Mettler AT261 mediante un montaje especial diseñado por esta empresa para la medida de densidades. Es un montaje que permite medir la densidad de un material con la ayuda de un líquido auxiliar (agua destilada) de densidad conocida $\rho_0$. Para el cálculo se tuvo en cuenta que la medida se realizó a 23 ºC y que se consideró una densidad del aire de 1.2 kg/m$^3$.

La proximidad encontrada entre los valores de densidad calculados de manera teórica y los obtenidos de manera experimental, indican que el proceso de fabricación empleado para la obtención de los precursores sólidos permite controlar adecuadamente la proporción EVA/Almidón. Se aprecia que con grandes contenidos de almidón los valores experimentales divergen un poco más de los teóricos debido a las complicaciones por el uso de elevados porcentajes de carga y entre ellas la dificultad para obtener una elevada homogeneidad. En general los valores experimentales son superiores a los teóricos lo que podría deberse a que el contenido de carga es ligeramente superior al inicialmente previsto.

| **Material** | **Composición [EVA / Almidón] (% en peso)** | **Densidad del sólido (kg/m$^3$)** | **Densidad teórica del sólido (kg/m$^3$)** |
|---|---|---|---|
| PA-440 | 100 / 0 | 950 | 950 |
| PA-440 / Meritena 100 | 97.5 / 2.5 | 964 | 960 |
| PA-440 / Meritena 100 | 95 / 5 | 977 | 970 |
| PA-440 / Meritena 100 | 90 / 10 | 1005 | 990 |
| PA-440 / Meritena 100 | 85 / 15 | 1032 | 1010 |
| PA-440 / Meritena 100 | 80 / 20 | 1060 | 1030 |
| PA-440 / Meritena 100 | 70 / 30 | 1115 | 1070 |
| PA-440 / Meritena 100 | 50 / 50 | 1225 | 1160 |

Tabla 4.1. Densidades de los materiales sólidos obtenidos por el método de Arquímedes y densidad calculada con la regla de las mezclas

#### 4.2.1.2. Técnicas de microscopía

En este título se engloba las dos técnicas de microscopía empleadas para la caracterización de los materiales basados en EVA: la microscopía óptica con luz polarizada (MOLP) y la microscopía electrónica de barrido (SEM), dos métodos de magnificación de imagen muy diferentes, de los que se obtuvieron datos relevantes sobre las materias primas, sobre los precursores sólidos y, como veremos más adelante en el apartado 4.2.2.3, sobre los materiales celulares.

##### 4.2.1.2.1. Microscopía óptica con luz polarizada (MOLP)

La microscopía óptica con luz polarizada (MOLP) es una técnica de microscopía óptica de transmisión en la que se observa esencialmente la birrefringencia de la muestra. Esta técnica de caracterización se llevó a cabo en un microscopio Leica DM2500M equipado con lámpara halógena 1000 W para el uso de luz transmitida y 4 lámparas LED blancas para el uso de luz incidente. El aumento se realizó utilizando objetivos de 20x y 50x, con dos filtros polarizadores cruzados; las imágenes fueron capturadas con una cámara digital de 24 bits (Leica EC3, Leica Microsystems GMbH, Etzlar, Alemania).

Para obtener las imágenes de los granos de almidón nativo, que se pueden ver en la figura 4.1 (a), estos se extendieron sobre una cinta de carbono adhesiva de doble cara. El microscopio DM2500M cuenta con iluminación LED de luz blanca para trabajar con luz incidente en este tipo de preparaciones, la imagen se obtuvo usando el objetivo de 50x, no obstante es preciso recordar que debido a la diferencia de distancia focal que existe entre la cámara y el visor del microscopio, el aumento real de la imagen es de 35x.

También se observó la dispersión de las partículas de almidón en la matriz polimérica de EVA. Esta operación se realizó con luz transmitida polarizada y para ello fue necesario preparar previamente láminas delgadas de los materiales. Estas láminas se obtuvieron prensando probetas obtenidas por inyección en la prensa de platos calientes. Las probetas se colocaron sin molde entre dos láminas de aluminio por encima y por debajo del material para evitar que se contaminase con los platos de la prensa. El proceso se realizó a 80 ºC bajo un presión de 1.5 MPa durante 3 minutos,

después de los cuales se dejó enfriar sin presión durante 10 minutos. Las láminas obtenidas presentaron un espesor de 100 µm.

Para obtener las micrografías de la figura 4.1 (b), (c) y (d) se colocaron las láminas con los polarizadores del microscopio cruzados de modo que sólo las partes cristalinas del material fuesen visibles, principalmente las zonas de los granos de almidón donde las cadenas de amilopectina se encuentran ordenadas. La luz para la observación por luz transmitida en el microscopio se obtiene de una lámpara halógena de 1000 W y es ligeramente amarillenta. Las láminas colocadas en el plato portamuestras del microscopio fueron observadas mediante el objetivo de 20x (que en la imagen digital produce un aumento de 14x).

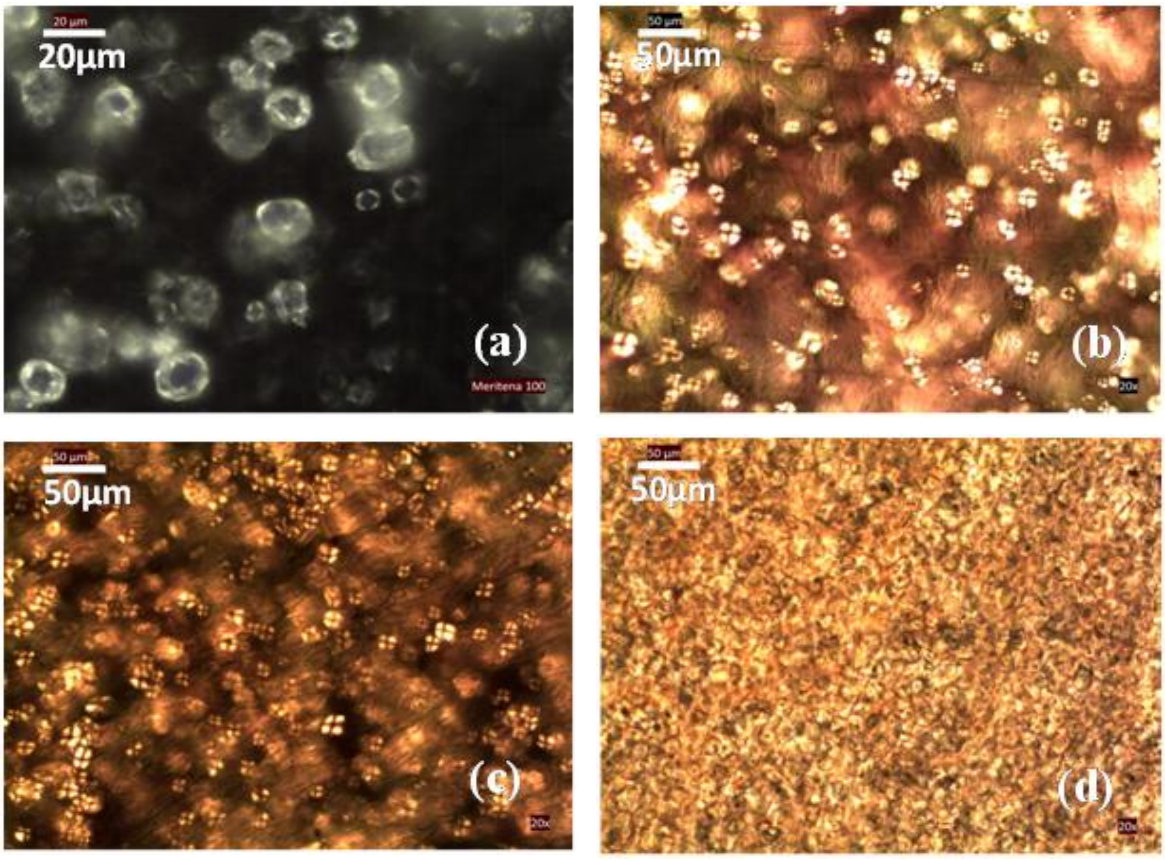


Figura 4.1. Micrografías de microscopía óptica. (a) Almidón nativo Meritena® 100 extendido sobre cinta de carbono a 50x aumentos; (b) EVA/Almidón 5% 20x aumentos con luz polarizada; (c) EVA/Almidón 15% 20x aumentos con luz polarizada; (d) EVA/Almidón 30% 20x aumentos con luz polarizada

En la figura 4.1 (a) se puede observar que los granos de almidón de Meritena® 100 poseen una morfología variada, con una superficie irregular. Existe una diversidad de tamaños que tienen valores similares a los observados mediante SEM (ver capítulo 3, sección 3.1.2) y que está entre los 4 y 20 μm.

En las imágenes (b), (c) y (d) de la figura 4.1 se pueden ver claramente las partículas de almidón en el interior de la matriz de EVA. En el interior de cada grano aparece una cruz asociada a la cristalinidad del almidón. Los tres materiales presentan una buena dispersión de la carga, especialmente en el material con un 5% de almidón donde no se aprecian aglomeraciones del almidón. Conforme aumente el contenido de almidón aparece un ligero aumento del tamaño de los agregados.

#### 4.2.1.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Una parte de la caracterización de la morfología de las materias primas, materiales sólidos y materiales celulares se ha llevado a cabo en un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-820. Este microscopio electrónico requiere que las muestras analizadas sean conductoras, para ello se deposita sobre las muestras una fina capa de oro, evaporándolo en una atmósfera de argón. Para la obtención de las micrografías de los materiales basados en EVA se utilizó un voltaje de 20 kV.

Las micrografías de SEM se emplearon para analizar las siguientes características de los materiales:

- Tamaño de las partículas de la carga (almidón) en las materias primas (ver imágenes en el capítulo 3, sección 3.1.2).
- En los materiales compuestos sólidos se observó la interfase entre la carga orgánica y la matriz polimérica. De este modo se pudo valorar el grado de compatibilización, dato de gran importancia ya que influye sobre las propiedades tanto del material sólido como del material celular.
- También en los materiales sólidos permitió el análisis del grado de dispersión de la carga dentro de la matriz.

En la figura 4.2 se muestran las micrografías de las fracturas realizadas con nitrógeno líquido de probetas inyectadas

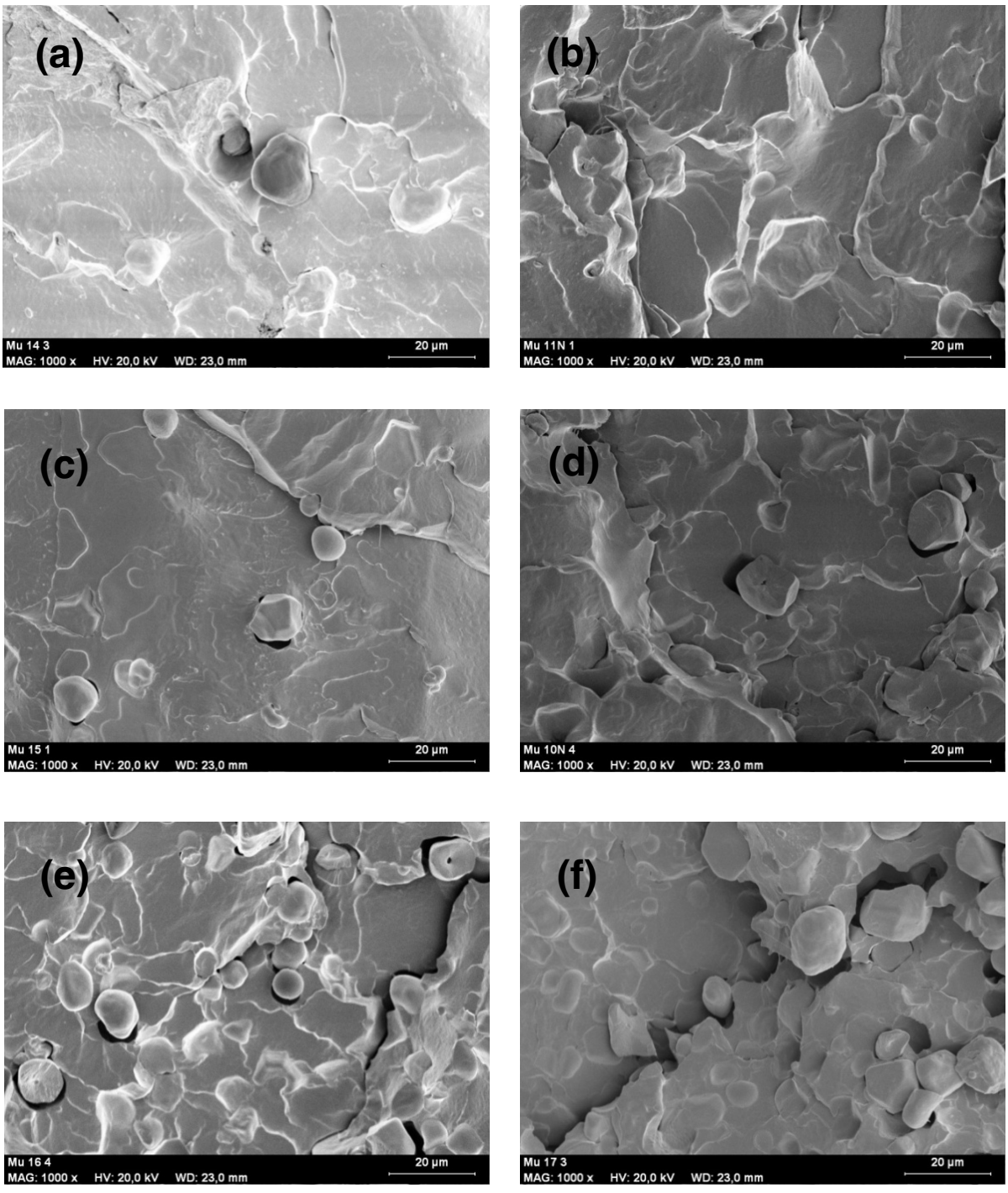


Figura 4.2. Micrografías de SEM de las fracturas de los materiales inyectados basados en EVA: a) EVA/Almidón 5%; b) EVA/Almidón 10%; c) EVA/Almidón 15%; d) EVA/Almidón 20%; e) EVA/Almidón 30%; f) EVA/Almidón 50%

En estas micrografías se observa la ausencia de una interfase entre la carga y el polímero. Las partículas de almidón no se adhieren a la matriz polimérica de EVA, de ahí que alrededor de los granos de almidón se forme huecos entre estos y el polímero dejando patente esta falta de adherencia. En las imágenes, especialmente aquellas de los materiales con mayores contenidos de almidón, se pueden ver claramente huecos vacíos donde deberían estar ancladas partículas de almidón.

Pese a que en el primer vistazo a las imágenes, los materiales parecen presentar una pobre dispersión del almidón en la matriz, si observamos en detalle los huecos dejados por las partículas de carga que se han desprendido se puede decir que la carga es distribuida de manera bastante homogénea en todo el material.

Otro factor que se observa en las micrografías de la figura 4.2 es el tamaño de las partículas de almidón, que es similar al obtenido del análisis de las imágenes de la figura 3.1 de la sección 3.1.2 del capítulo 3. Esto indica que no se ha modificado su morfología durante el mezclado, el cual es uno de los momentos más críticos principalmente debido a los esfuerzos de cizalla que se producen en la extrusora.

#### 4.2.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se realizó en un equipo Bruker Tensor 27, el cual cuenta con un interferómetro Rock Solid y opera a través del software Opus. Una de las grandes ventajas de este equipo es que las muestras no requieren de preparación previa. Los ensayos se realizaron en el intervalo espectral entre 4000 y 600 $cm^{-1}$. Las medidas se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones:

- Resolución de la medida: 4 $cm^{-1}$.
- Número de barridos: 32.
- Apertura: 6 mm.
- Resolución de fase: 8.
- Punto del interferograma: 7110.

Esta técnica se empleó para estudiar las posibles interacciones químicas entre los dos componentes del material. La figura 4.3 muestra los espectros obtenidos en el modo ATR para los pellets de EVA sin procesar, el polvo de almidón nativo Meritena® 100 y un probeta inyectada del material con una composición del 50% en peso de polímero y un 50% en peso de carga. Las figura 4.4 muestra ampliaciones con mayor detalle de zonas características de los espectros del almidón nativo (figura 4.4 (a)) en el pico de 3316 $cm^{-1}$ correspondiente a la vibración de tensión del grupo OH (1) y del EVA (figura 4.4 (b)) pico de 1737 $cm^{-1}$ correspondiente a la vibración de tensión del grupo carbonilo (C=O). Estas zonas ampliadas se seleccionaron por mostrar picos presentes en una de las fases pero no en la otra, siendo visible la atenuación de los picos en función de la masa de fase presente en el material compuesto.

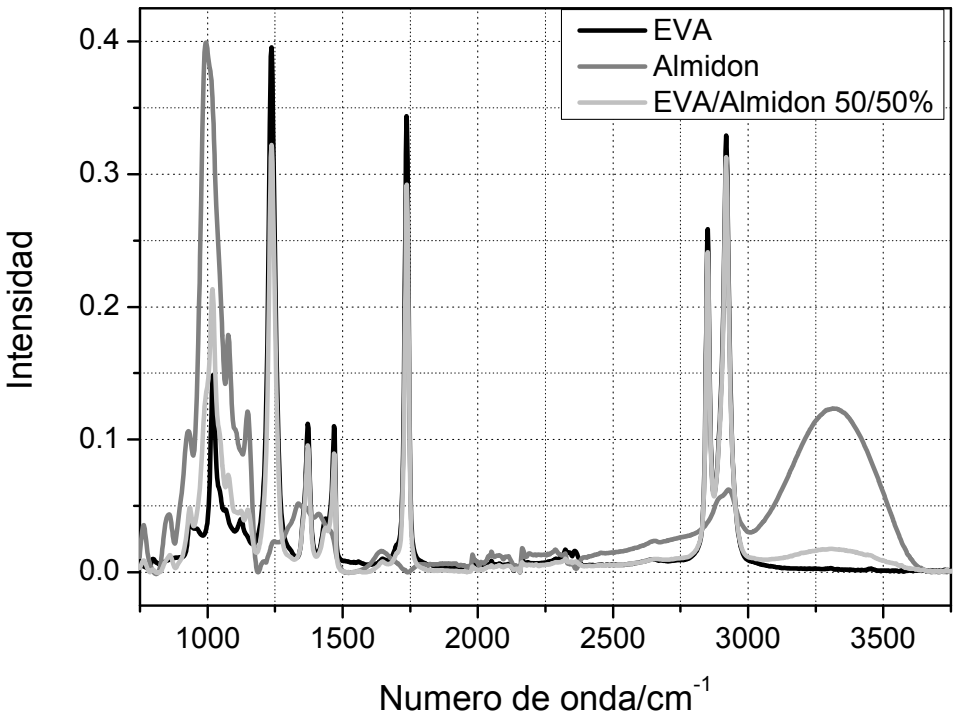


Figura 4.3. Gráfica FTIR del EVA PA440 (línea negra), el almidón nativo Meritena® 100 (línea gris oscuro) y de una probeta obtenida por inyección con un 50% en peso de EVA y un 50% en peso de almidón (línea gris claro)

Como se puede observar en la figura 4.3, en el material compuesto no se generan nuevos picos. En las zonas ampliadas de la figura 4.4 se puede ver con mayor detalle que tampoco existe un desplazamiento de los picos característicos de los materiales, indicativo de que nos existe interacción química entre ambas fases. Estos resultados son coherentes con la falta de adhesión entre la carga y la matriz que se observó en las imágenes de SEM.

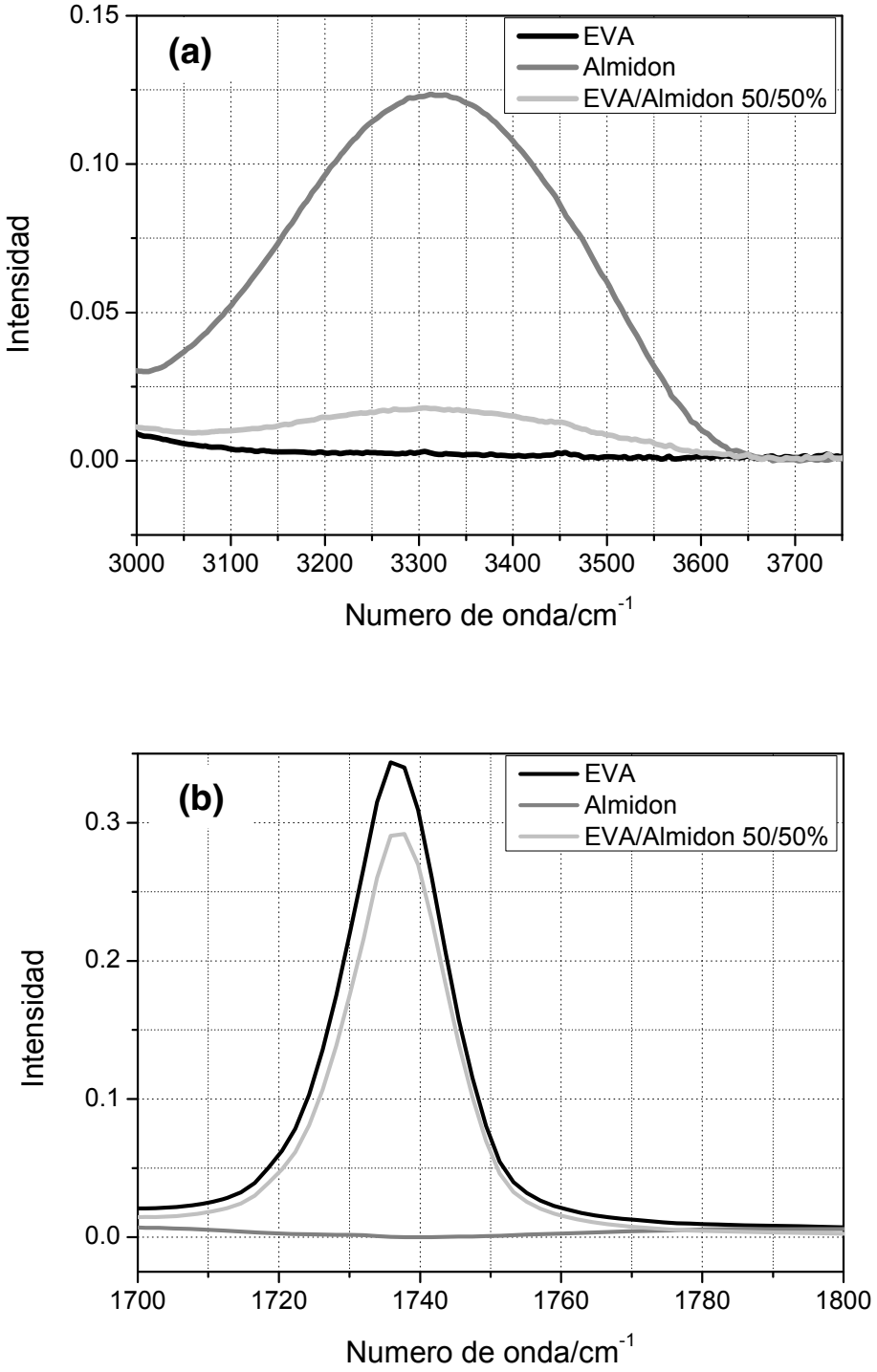


Figura 4.4. Ampliaciones de las zonas características de los espectros del almidón nativo (a) y del EVA (b)

#### 4.2.1.4. Determinación del índice de fluidez (MFI)

A continuación se exponen los resultados de los ensayos de las medidas del índice de fluidez de las muestras, los cuales se realizaron en un equipo ATS-FAAR, modelo Twelvindex. Los segmentos de material extruido se pesaron en una balanza Mettler AE260 (precisión de 0.1 mg). Las medidas se realizaron a una temperatura de 190 ºC con una pesa de 2.16 kg. Para realizar la medida el cilindro se carga con aproximadamente 5 g del material que se va a medir, en forma de pellets, los cuales se comprimen en el interior del cilindro al descender el vástago de carga.

Una vez acomodado el material en el interior, se coloca el pistón con la pesa acoplada y se dejan transcurrir 5 minutos para que el material funda y se homogeneice su temperatura. El pistón con la pesa desciende por gravedad y cuando el punto inferior de referencia alcanza la parte superior del cilindro el ensayo (que ha sido programado previamente) se pone en marcha la medida. El material sale extruido a través de un orificio y el equipo realiza automáticamente los cortes a intervalos de tiempo constantes. El intervalo de tiempo fijado para cada corte fue de 15 segundos y se mantuvo este tiempo para todas las formulaciones; tras el corte los segmentos extruidos se dejan enfriar antes del pesaje.

Mediante la ecuación 4.2 cual se ha determinado en índice de fluidez en masa (MFI), este índice se expresa en gramos cada 10 minutos. En dicha ecuación θ representa la temperatura de ensayo en ºC, $m_{nom}$ representa la carga nominal expresada en kg; $t_{ref}$ es el tiempo de referencia de la medida (10 minutos) expresado en segundos; m es la masa promedio de los segmentos extruidos en gramos y t es el intervalo de tiempo entre cada corte de la línea de extrusión que realiza el equipo, expresado en segundos.

$$\mathrm{MFI}(\theta, \mathrm{m_{nom}}) = \frac{\mathrm{t_{ref}\, m}}{\mathrm{t}} \qquad (4.2)$$

Los valores de MFI obtenidos nos proporcionaron en primer lugar, información acerca del posible efecto de degradación que los diferentes procesos de fabricación ejercen sobre la matriz polimérica de EVA. Para ello se realizó la medida del índice de fluidez después de cada una de las etapas de procesado. En la tabla 4.2 se muestran los resultados de estas medidas y en ellas se puede observar que para el material con

base EVA, tras los procesos de inyección y el termoconformado, el MFI del material aumenta muy levemente. Sin embargo nada parece indicar que en alguno de los procesos se haya dañado el material, ni por las temperaturas, ni asociado a las fuerzas de cizalla y compresión a las que se somete el producto durante la fabricación.

| Proceso | MFI (190 ºC, 2.16 kg) (g/10min) |
|---|---|
| Ninguno | 6.384 ± 0.074 |
| Extrusión | 6.352 ± 0.097 |
| Inyección[1] | 6.486 ± 0.101 |
| Termoconformado[2] | 6.463 ± 0.169 |

Tabla 4.2. Resultados de la medida de MFI del EVA PA-440 después de cada proceso

En la figura 4.5 se muestran los resultados de la medida de índice de fluidez en función del contenido de almidón. Para contenidos inferiores al 15% en peso, el índice de fluidez se mantiene constante, sin embargo a partir de un 20% el índice comienza a disminuir drásticamente, llegando a un valor de 2.022 g/10min para los materiales con un contenido de almidón del 50% en peso. Estos datos parecen indicar que en los materiales con bajos contenidos de almidón el índice de fluidez depende principalmente de la matriz polimérica, mientras tanto en aquellos materiales con mayores cantidades de almidón las partículas friccionan las unas contra las otras haciendo disminuir la fluidez del material. Este resultado también es coherente con los resultados de FTIR que indicaban la ausencia de interacción química entre el almidón y el EVA.

[1] Los materiales inyectados y termoconformados se trocearon para realizar este ensayo

[2] Se realizó un termoconformado para comparar el efecto de este proceso frente al proceso de inyección

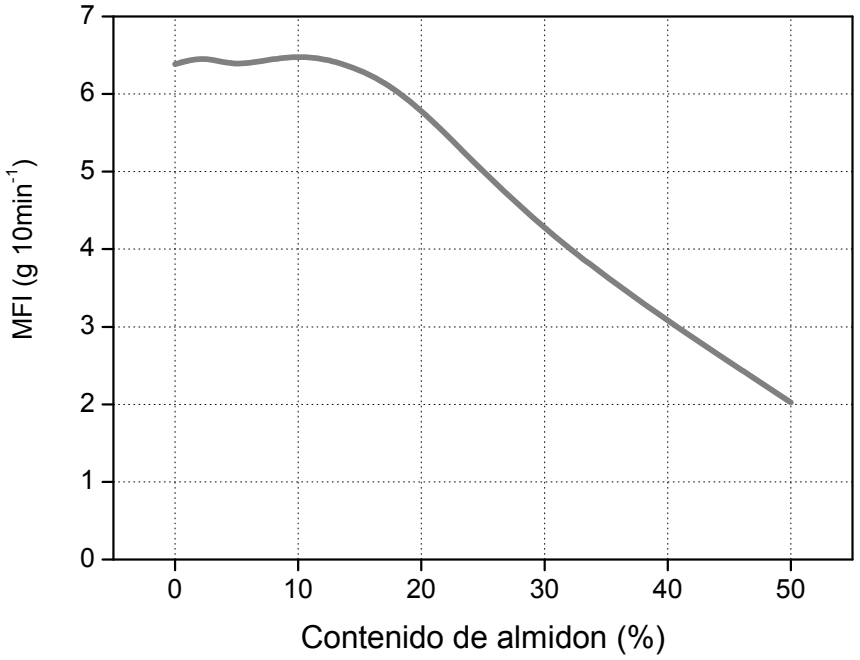


Figura 4.5. Resultados de la medida del índice de fluidez en los materiales con matriz de EVA PA-440 en función del contenido de almidón Meritena® 100

### 4.2.1.5. Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido proporciona información muy precisa de diferentes propiedades térmicas de los materiales. Esta información engloba las temperaturas de fusión y de cristalización, la temperatura de transición vítrea, las entalpías de fusión y de descomposición, el índice de cristalinidad, etc.

Nuestras medidas de calorimetría se realizaron en un DSC 822e de la casa Mettler Toledo calibrado con indio, zinc y plomo. Para realizar los ensayos se introdujeron muestras de 7.5 ± 0.5 mg y se realizó un programa de temperatura que constó de 4 ciclos. En la tabla siguiente (4.3) recogemos los parámetros generales de un tratamiento completo de DSC.

| Ciclos | Intervalos de temperatura (ºC) | Velocidad de calentamiento (ºC/min) | Atmósfera |
|---|---|---|---|
| Calentamiento | -40 a 200 | 10 | $N_2$ |
| Isoterma | 200 | (3 min) | $N_2$ |
| Enfriamiento | 200 a -40 | 20 | $N_2$ |
| Calentamiento | -40 a 200 | 10 | $N_2$ |

Tabla 4.3. Programa de tiempos y temperaturas de los ensayos de DSC de los materiales basados en EVA

En la figura 4.6 se muestra un termograma del comportamiento del EVA PA-440 sin aditivos ni tratamientos. Se puede observar que en la correspondiente curva aparece un doble pico de fusión (a 45 y 73 ºC), ello es debido que el tratamiento térmico que recibe el material durante el procesado genera dos poblaciones cristalinas distintas. Este doble pico desaparece tras el borrado de la historia térmica. Además aparece una disminución de la cristalinidad del material desde un 14.9% en el primer ciclo de calentamiento hasta un 12.1% en el segundo ciclo. Los bajos valores de contenido cristalino y las bajas temperaturas de fusión son esperables para un copolímero de EVA con altos contenidos de acetato de vinilo (28%).

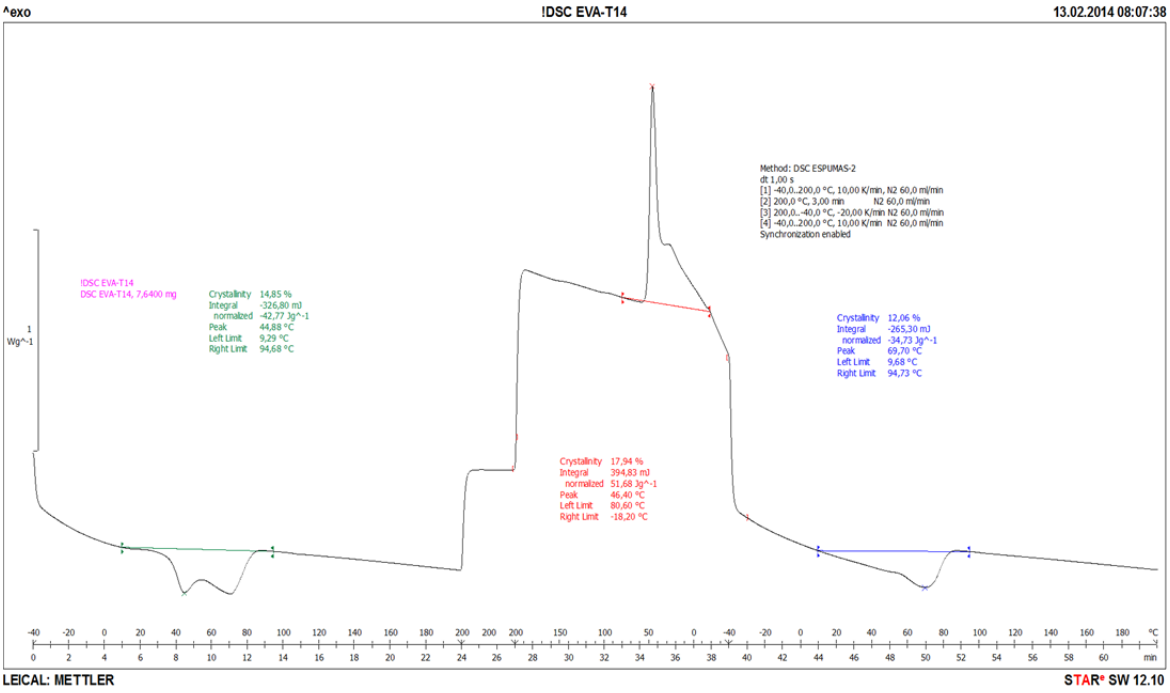


Figura 4.6. Curva resultante del ensayo de DSC del EVA PA-440

El objetivo principal de los ensayos de DSC realizados fue por un lado encontrar el efecto de la mezcla con diferentes cantidades de almidón y por otro el posible efecto de disolver $CO_2$ sobre las propiedades térmicas de la matriz de EVA. En la tabla 4.4 se indican las temperaturas a las que aparecen los picos de fusión, y la cristalinidad durante el primer calentamiento de los materiales antes de la disolución de $CO_2$. En la tabla 4.5 se muestran los resultados de DSC de los materiales que fueron tratados con $CO_2$, sometiéndoles un proceso de disolución de $CO_2$ igual al empleado para el proceso de espumado, pero con una etapa de desorción de 24 horas para así realizar el ensayo sin que exista $CO_2$ disuelto en el material.

| Material | Composición [EVA / Almidón] (% en peso) | Temperatura del primer pico (ºC) | Temperatura del segundo pico (ºC) | Cristalinidad (%)[3] |
|---|---|---|---|---|
| PA-440 | 100 / 0 | 44.88 | 70.69 | 14.1 |
| PA-440 / Meritena 100 | 97.5 / 2.5 | 45.04 | 71.19 | 13.5 |
| PA-440 / Meritena 100 | 95 / 5 | 45.55 | 71.20 | 13.2 |
| PA-440 / Meritena 100 | 90 / 10 | 45.38 | 69.70 | 12.9 |
| PA-440 / Meritena 100 | 85 / 15 | 44.72 | 69.87 | 13.1 |
| PA-440 / Meritena 100 | 80 / 20 | 44.72 | 71.03 | 11.6 |
| PA-440 / Meritena 100 | 70 / 30 | 51.22 | 73.02 | 11.8 |
| PA-440 / Meritena 100 | 50 / 50 | 49.9 | 72.05 | 12.5 |

Tabla 4.4. Resultados de los ensayos de DSC de los materiales basados en EVA sin tratamiento de $CO_2$

[3] La cristalinidad fue corregida con el porcentaje en peso del polímero EVA PA-440 presente en cada material.

| Material | Composición [EVA / Almidón] (% en peso) | Temperatura del primer pico (ºC) | Temperatura del segundo pico (ºC) | Cristalinidad (%)[4] |
|---|---|---|---|---|
| PA-440 | 100 / 0 | 46.55 | 72.21 | 13.1 |
| PA-440 / Meritena 100 | 97.5 / 2.5 | 47.55 | 71.86 | 13.1 |
| PA-440 / Meritena 100 | 95 / 5 | 46.21 | 71.52 | 12.2 |
| PA-440 / Meritena 100 | 90 / 10 | 46.54 | 68.86 | 12.2 |
| PA-440 / Meritena 100 | 85 / 15 | 47.39 | 71.04 | 12.1 |
| PA-440 / Meritena 100 | 80 / 20 | 46.39 | 70.03 | 11.4 |
| PA-440 / Meritena 100 | 70 / 30 | 46.22 | 67.87 | 11.6 |
| PA-440 / Meritena 100 | 50 / 50 | 44.74 | 70.88 | 12.3 |

Tabla 4.5. Resultados de los ensayos de DSC de los materiales basados en EVA con tratamiento de $CO_2$

En el gráfico de la figura 4.7 se muestra el porcentaje de cristalinidad de los materiales frente al contenido de almidón, para los materiales tratados y sin tratar con $CO_2$. Como podemos ver el tratamiento con $CO_2$ genera una leve disminución de la cristalinidad en el EVA.

[4] La cristalinidad fue corregida con el porcentaje en peso del polímero EVA PA-440 presente en cada material.

Por otro lado parece existir una ligera tendencia a disminuir la cristalinidad del polímero conforme aumenta el contenido de almidón nativo en los distintos materiales. Sin embargo las diferencias obtenidas se pueden considerar ligeras.

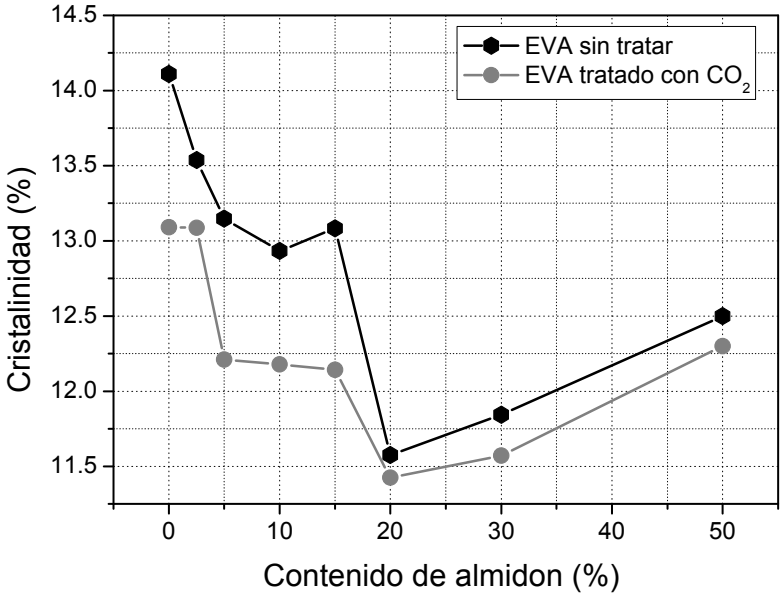


Figura 4.7. Cristalinidad medida por DSC de los materiales basados en EVA

En la figura 4.8 hemos relacionado las temperaturas de los picos de fusión de los materiales basados en EVA, tratados y sin tratar con $CO_2$, en función de su contenido de almidón. En el gráfico superior de la figura 4.8 se observa que para bajos contenidos de almidón la temperatura del pico de fusión es mayor en los materiales que han sido tratados con $CO_2$; en los materiales con contenidos del 30 y el 50% en peso esta tendencia se invierte. En el grafico inferior, correspondiente al segundo pico de fusión, no se aprecia ninguna tendencia asociada al efecto del $CO_2$ o por la presencia de almidón.

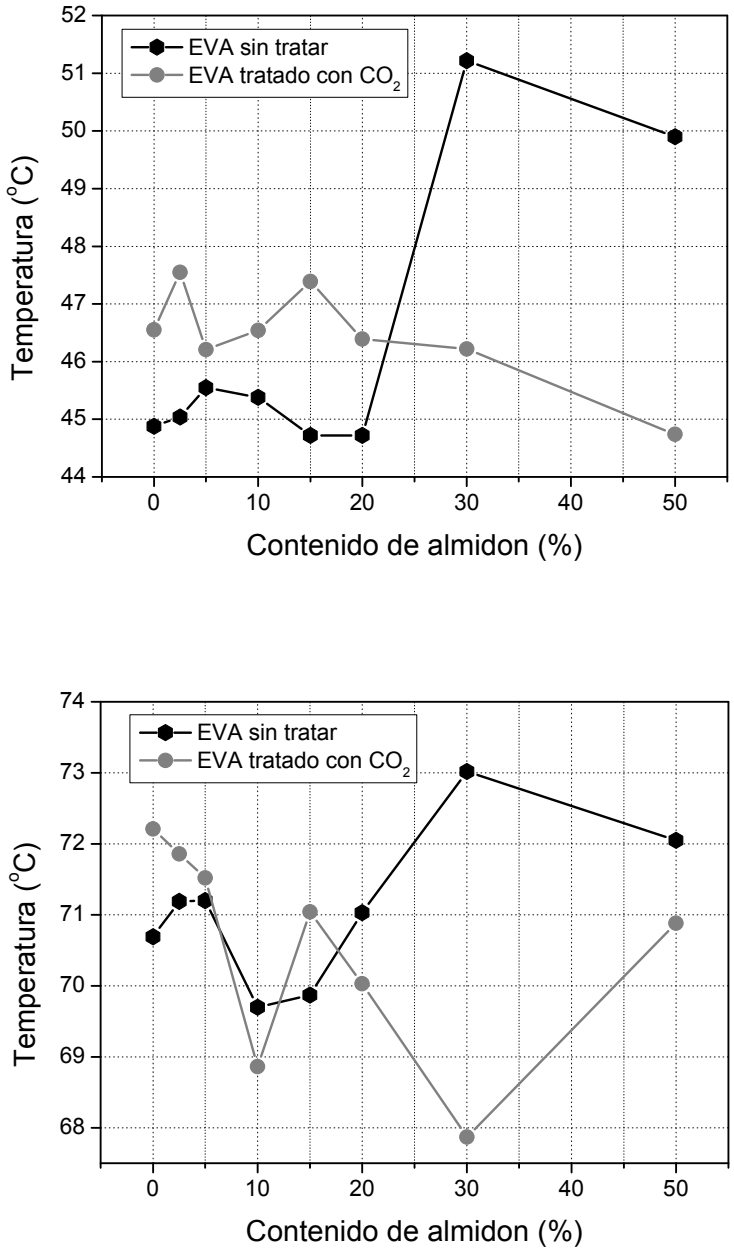


Figura 4.8. Temperatura del primer pico de fusión (arriba) y del segundo pico de fusión (abajo) medidos por DSC de los materiales basados en EVA

Los gráficos de las figuras 4.7 y 4.8 no parecen mostrar claramente ningún efecto, ni por el uso de almidón, ni por la disolución de $CO_2$ en la matriz. En todos los casos la cercanía de los valores obtenidos de cada propiedad indica que las débiles diferencias entre dichos valores pueden ser debidas al error de medida del equipo.

### 4.2.1.6. Medida de la dureza Shore A/D

Los ensayos de dureza proporcionan una medida de la resistencia que presenta un material a la penetración por parte de un objeto de mayor dureza. El índice de dureza de una material es una información útil para la comparación de materiales, para establecer correlación con otras propiedades o como herramienta del control de calidad. Las medidas de dureza fueron realizadas en un durómetro Bareiss U72, escala Shore A/D, de incertidumbre ±0.76 ºShore A/D. Para la medida de las dimensiones (ancho y espesor) de las probetas se empleó un micrómetro con un error de escala de 0.01 mm.

Previamente a la medida las probetas se dejaron atemperar en la sala con condiciones de temperatura y humedad controladas a 23 ºC y un 50% de humedad. El proceso de medida se realiza colocando la muestra que debe tener un espesor mínimo de 4 mm (para lograrlo se apilaron dos probetas de 2 mm de espesor de cada material), sobre una superficie horizontal plana y rígida. Se aplica el pie de apoyo sobre la superficie de la muestra y se lee el valor de la escala después de 1s de contacto firme entre el pie de apoyo y la probeta. La figura 4.9 muestra los resultados de la dureza (Shore A) medida en los materiales sólidos en función del contenido de almidón.

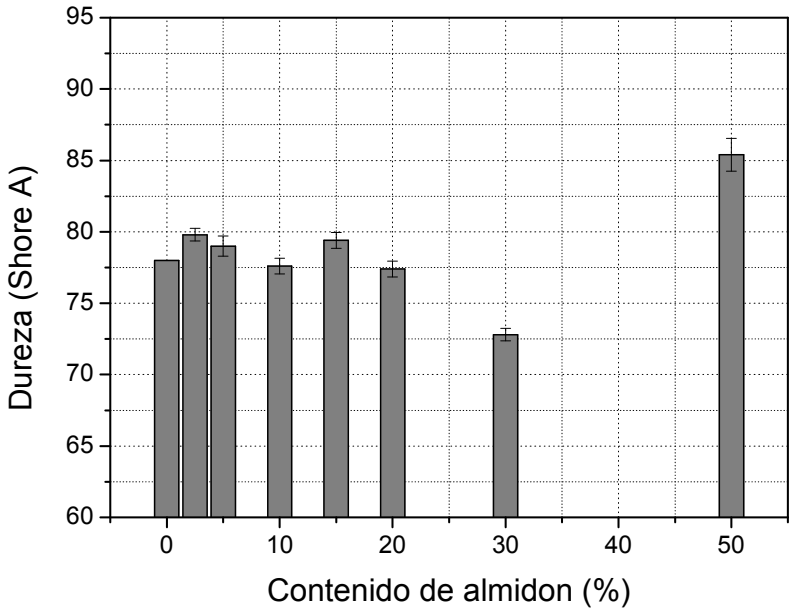


Figura 4.9. Dureza (Shore A) de los materiales sólidos basados en EVA PA-440 en función del contenido de almidón

Como se puede ver la dureza permanece constante o aumenta ligeramente con respecto al polímero para los materiales con contenidos de almidón de hasta el 20% en peso. Parece haber una disminución de la dureza en el material con un 30% en peso de contenido de almidón y ello podría deberse a la falta de adherencia entre el polímero y el almidón que se ha observado en otras de las técnicas de caracterización. Al no estar adheridos la carga y el polímero, la carga actúa como un poro, esto causa que en vez de producirse el comportamiento de un material compuesto se produzca el de una espuma.

Para el contenido de almidón nativo del 50% en peso el valor de la dureza aumenta significativamente respecto al del resto de materiales. Esto se debe al aumento radical de la rigidez del material por el alto contenido de carga. Este elevado contenido en relación a la cantidad de polímero impide el movimiento de unas partículas respecto a otras de forma que no aparece el fenómeno observado para el contenido de almidón del 30% en peso.

#### 4.2.1.7. Solubilidad de $CO_2$ y determinación del coeficiente de difusión

Como ya se indicó en el capítulo 3, la tercera etapa de la fabricación de los materiales celulares con base polimérica de EVA consistió en la saturación de la matriz con $CO_2$ en condiciones subcríticas (4 MPa, a temperatura ambiente durante 2 horas) y una posterior despresurización. Los parámetros empleados en esta etapa se obtuvieron de una manera empírica mediante ensayos preliminares para determinar la dinámica de disolución del $CO_2$ en el EVA de una manera empírica.

Para estos ensayos se utilizaron probetas inyectadas de 2 mm de espesor empleando un tiempo de disolución de 24 horas a presiones de 2, 3 y 4 MPa, siendo a esta última presión ensayada a la que se alcanzaban los mayores valores de $CO_2$ disuelto en el polímero. Los resultados de estos ensayos se esquematizan en la figura 4.10; el comportamiento del material en este rango de presiones se ajusta a la ley de Henry (ecuación 4.3), donde $p$ es la presión parcial de gas, $c$ es la concentración de gas (solubilidad) y $k_H$ es la constante de Henry.

$$c = k_H \cdot p \qquad (4.3)$$

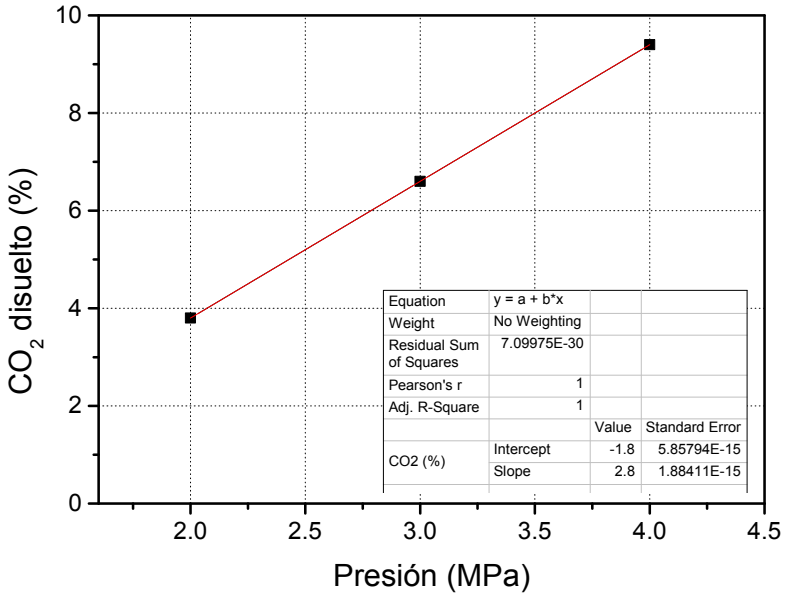


Figura 4.10. Absorción de $CO_2$ en el EVA PA-440 en función de las diferentes presiones a temperatura ambiente y un tiempo de 24 horas

En el gráfico de la figura 4.10 se observa con claridad que el porcentaje de $CO_2$ disuelto en el material aumenta de manera lineal con el aumento de la presión. Este comportamiento unido a que el material en el que estamos diluyendo el $CO_2$ se puede considerar fundamentalmente amorfo, indica que la ley de Henry es válida en este caso particular.

Fijando el valor de 4 MPa de la presión, el cual permite disolver un 9.4% en peso de CO2, se realizaron ensayos para establecer el tiempo de saturación necesario. Los resultados de este ensayo se muestran en la gráfica de la figura 4.11 los cuales indican que la saturación de CO2 se alcanza a temperatura ambiente a partir de las 2 horas.

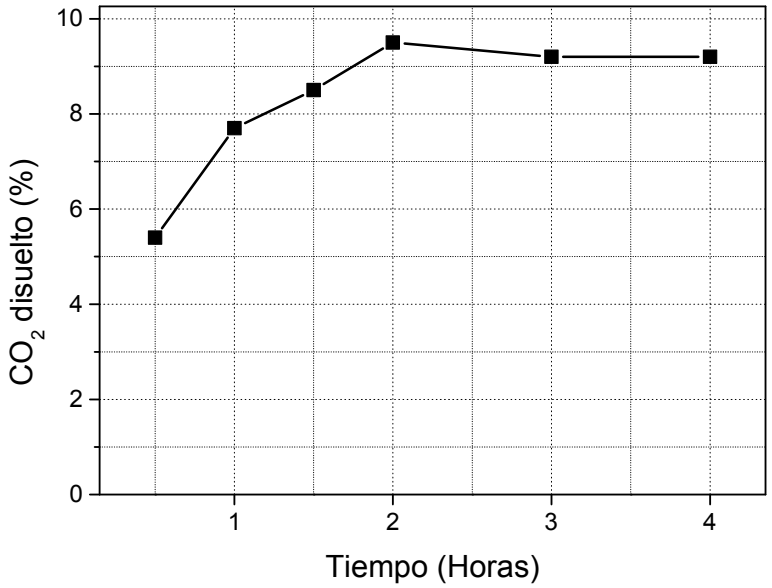


Figura 4.11. Absorción de $CO_2$ en el EVA PA-440 en función de los diferentes tiempos de saturación a temperatura ambiente y 4 MPa de presión

Se realizaron ensayos para medir la absorción de $CO_2$ de las partículas de almidón que dieron como resultado unos contenidos de $CO_2$ disueltos en el almidón cercanos a cero, lo cual es un resultado esperable teniendo en cuenta la elevada cristalinidad de las partículas de almidón y en esta fase cristalina la solubilidad del $CO_2$ es muy baja

Fijadas las condiciones de ensayo se realizaron medidas para los materiales compuestos. El porcentaje de $CO_2$ absorbido se determinó mediante la ecuación 4.4 donde $m_i$ representa la masa de la probeta antes de la disolución y $m_f$ representa la masa de la misma probeta inmediatamente después de extraerla del autoclave. De este modo el cálculo de del porcentaje de $CO_2$ absorbido por el material esta corregido con respecto al porcentaje en peso de EVA de cada material debido a el almidón se comprobó que no absorbe $CO_2$ y sólo se debe considerar la masa de la matriz para el cálculo.

$$CO_2\,(\%) = \frac{(m_f - m_i)}{m_i * EVA\%} \times 100 \qquad (4.4)$$

Para el cálculo del coeficiente de difusión es necesario tener en consideración que existe un intervalo de tiempo entre el instante de la despresurización y el momento en que se pesa la muestra. En estos ensayos este tiempo fue de 1 minuto.

Con el fin de conocer el contenido de $CO_2$ en el instante de la despresurización se realizaron medidas de las dinámicas de desorbción de todos materiales. Para ello un minuto después de la despresurización se colocó la probeta en una balanza y mediante un ordenador, con un software desarrollado por el propio laboratorio CellMat, se registró la masa del material cada segundo durante 24 horas, obteniendo de esta manera las curvas de desorción (se muestra un ejemplo en la figura 4.12).

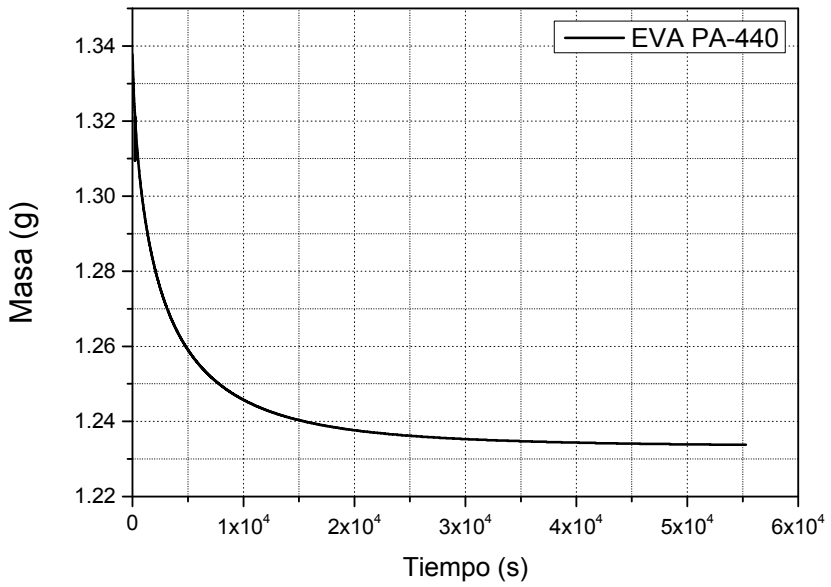


Figura 4.12. Curva de desorción del EVA PA-440

Tomando la zona lineal de las gráficas de desorbción se realizó el ajuste por interpolación lineal. De esta manera se calcula el valor la de masa de $CO_2$ absorbida en el instante de la despresurización. Para determinar el coeficiente de difusión (D) de los materiales se empleó la segunda Ley de Fick (ecuación 4.5), donde $M_t$ es el aumento de masa del polímero en el instante $t$, $M_\infty$ es el aumento de masa del polímero en condiciones de saturación y $l$ es el espesor de la muestra. Los resultados en el intervalo temporal desde 20 hasta 200 segundos se ajustaron a esta ecuación para determinar D (2,3).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{\frac{1}{2}}}\left(\frac{Dt}{l^2}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (4.5)$$

En la figura 4.13 se muestran los resultados de la solubilidad de los materiales en el instante de la despresurización tras 2 horas de saturación a 4 MPa y temperatura ambiente. En estas condiciones el porcentaje en peso de $CO_2$ absorbido por la fase de EVA de los materiales se encuentra cercano al 9% en peso para todas las formulaciones excepto para un 50% en peso de almidón. En este último caso el aumento brusco del contenido de carga genera un cambio sustancial en la cinética de absorción de la fase polimérica. Este efecto podría explicarse considerando que la elevada proporción de almidón este impidiendo al EVA la absorción del $CO_2$ o al menos ralentizando el proceso (4), tal y como se describe a continuación al estudiar los datos del coeficiente de difusión.

Este efecto se observa para todos los materiales sin embargo es mucho más evidente en el material con un 50% de almidón, con un coeficiente de difusión que se reduce en un factor 52 frente al polímero de partida. Este resultado justifica el que la solubilidad del material (Figura 4.13) sea más baja ya que en los tiempos de ensayo realizados no se había alcanzado la saturación completa.

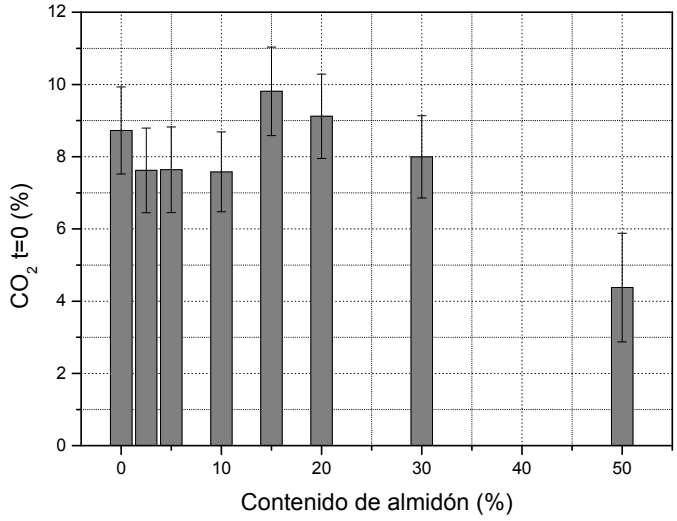


Figura 4.13. Absorción de $CO_2$ calculada para el instante de la despresurización de los materiales en función del contenido de almidón

En la tabla 4.6 se presentan los coeficientes de difusión que se calcularon para todos materiales

| Material | Composición [EVA / Almidón] (% en peso) | Coeficiente de difusión D ($cm^2/s$) |
|---|---|---|
| PA-440 | 100 / 0 | $9.39 \times 10^{-6}$ |
| PA-440/Meritena 100 | 97.5 / 2.5 | $6.89 \times 10^{-6}$ |
| PA-440 / Meritena 100 | 95 / 5 | $6.38 \times 10^{-6}$ |
| PA-440 / Meritena 100 | 90 / 10 | $7.34 \times 10^{-6}$ |
| PA-440 / Meritena 100 | 85 / 15 | $8.06 \times 10^{-6}$ |
| PA-440 / Meritena 100 | 80 / 20 | $8.63 \times 10^{-6}$ |
| PA-440 / Meritena 100 | 70 / 30 | $8.90 \times 10^{-6}$ |
| PA-440 / Meritena 100 | 50 / 50 | $1.80 \times 10^{-7}$ |

Tabla 4.6. Coeficientes de difusión del dióxido de carbono para los materiales de EVA y EVA con almidón después del tratamiento durante 2 horas a temperatura ambiente y 4 MPa

Como se observa en la tabla anterior la difusividad del $CO_2$ en el material de EVA PA-440 puro es mayor que en los materiales con almidón. El EVA puro presenta, por lo tanto, el mayor coeficiente de difusión. Este resultado concuerda con estudios previos realizados por S. Marais (5). La adición de almidón en bajas cantidades (del 2.5 al 10% en peso) produce un efecto barrera para la absorción del $CO_2$ en el polímero.

### 4.2.2. Caracterización de los materiales celulares en base EVA

Una vez espumados los precursores los materiales celulares fueron caracterizados tanto microscópica como macroscópicamente. En este apartado el estudio se centró en identificar las diferencias entre los distintos materiales celulares en función del contenido de almidón de los precursores y del uso de ultrasonidos durante el proceso de expansión. Para ello se midieron sus densidades, contenidos de celda abierta, se analizó la morfología de los materiales por microscopía electrónica de barrido y se midieron sus propiedades acústicas y mecánicas.

#### 4.2.2.1. Determinación de la densidad

Siguiendo la misma secuencia que en los materiales sólidos en este subapartado se presentan en primer lugar los resultados de la densidad. La densidad de los materiales celulares se midió en una balanza según métodos basados en el principio de Arquímedes tras 24 horas después de la fabricación, este tiempo de espera es necesario para estar seguros de el volumen de la espuma se ha estabilizado ya que, como se explicará más adelante, el volumen de las espumas de EVA se contrae en los instantes posteriores a la expansión. En estas experiencias los materiales además de clasificarse por los diferentes contenidos de almidón, se dividieron entre los que habían recibido o no tratamiento con ultrasonidos durante la expansión. Los resultados de estas medidas se presentan en la tabla 4.7.

Además en dicha tabla se ha recogido la densidad teórica calculada para estos materiales junto a sus valores experimentales. Esta densidad teórica se calculó para tener una referencia respecto a la espuma de EVA sin carga y ello se hace con el fin de conocer el verdadero efecto del almidón y los ultrasonidos sobre la densidad. Para realizar el cálculo se consideró el valor de la densidad de la espuma de EVA sin almidón y sin ultrasonidos ($\rho_{espuma}$ = 203 kg/m$^3$) como el valor de la densidad de la fracción en peso de polímero del material. Con este valor y el valor de la densidad del almidón se calculó la densidad de las diferentes formulaciones mediante la regla de las mezclas (ecuación 4.6), donde $V_{EVA}$ es la fracción en volumen de la espuma de EVA en el material celular, $\rho_{EVA}$ la densidad de la espuma de EVA sin carga que se obtuvo sin ultrasonidos, $V_{Almidon}$ es la fracción en volumen del almidón en el material celular y $\rho_{Almidon}$ la densidad del almidón (1500 kg/m$^3$).

$$\rho_{Final} = V_{EVA} \cdot \rho_{Espuma\ EVA} + V_{Almidon} \cdot \rho_{Almidon} \quad (4.6)$$

| Material | Composición [EVA / Almidón] (% en peso) | Densidad sin ultrasonidos (kg/m$^3$) | Densidad con ultrasonidos (kg/m$^3$) | Densidad Teórica (kg/m$^3$) |
|---|---|---|---|---|
| PA-440 | 100 / 0 | 193 | 188 | 193 |
| PA-440 / Meritena 100 | 97.5 / 2.5 | 197 | 176 | 197 |
| PA-440 / Meritena 100 | 95 / 5 | 185 | 192 | 202 |
| PA-440 / Meritena 100 | 90 / 10 | 195 | 186 | 211 |
| PA-440 / Meritena 100 | 85 / 15 | 231 | 221 | 222 |
| PA-440 / Meritena 100 | 80 / 20 | 264 | 250 | 234 |
| PA-440 / Meritena 100 | 70 / 30 | 646 | 643 | 261 |
| PA-440 / Meritena 100 | 50 / 50 | 999 | 963 | 342 |

Tabla 4.7. Densidades de los materiales celulares basados en EVA medidas 24 horas después de la fabricación

Se observa que conforme aumenta el contenido de almidón las densidades calculadas de manera teórica se distancian más de las obtenidas experimentalmente. Encontramos también que el uso de ultrasonidos durante el espumado no afecta a la densidad del material celular resultante. También se observa que la densidad aumenta conforme se añade el almidón.

Para poder comparar los resultados obtenidos se calcularon las densidades relativas ($\rho_{Relativa}$) de los materiales celulares mediante la fórmula 4.7, donde se divide la densidad de la espuma ($\rho_{Espuma}$) entre la densidad del precursor ($\rho_{Solido}$). La comparación de las densidades de los materiales celulares obtenidos con y sin ultrasonidos se muestra en el gráfico de la figura 4.14. Se observa que para contenidos de almidón de hasta el 20% en peso de almidón las densidades relativas experimentales y la calculada de manera teórica son iguales. No obstante para los materiales con contenidos del 30 y el 50% en peso aparecen grandes diferencias, siendo las densidades experimentales mucho mayores que las teóricas, especialmente con el 50% en peso donde las densidades de los materiales celulares son muy cercanas a las del sólido.

$$\rho_{Relativa} = \frac{\rho_{Espuma}}{\rho_{Solido}} \qquad (4.7)$$

Estos resultados indican que para elevados contenidos de almidón en el material la matriz polimérica se ve afectada impidiendo que esta expanda, por un incremento de la rigidez, o por la fácil aparición, una vez se generan las celdas, de un continuo de celdas abiertas a través de las que se escapa el gas. Esta explicación encaja con los datos del contenido de celda abierta presentados más adelante. El coeficiente de difusión se reduce por lo que, en principio podría ser una explicación de los resultados

Existe otra explicación para el comportamiento del material con un 50% de almidón; en este material el elevado contenido de carga ha generado la formación de canales (debidos a la falta de adhesión polímero-partícula), a través de los cuales el gas entra y sale mucho más rápido que el tiempo de desorción (1 minuto). Por eso detectamos baja solubilidad (el gas ya escapó) y baja difusividad. La expansión no se produce porque ya no queda gas en el material. Este fenómeno solo se produce en el material con un 50% de carga, no así en el material con un 30% de almidón en el solubilidad y difusividad son similares.

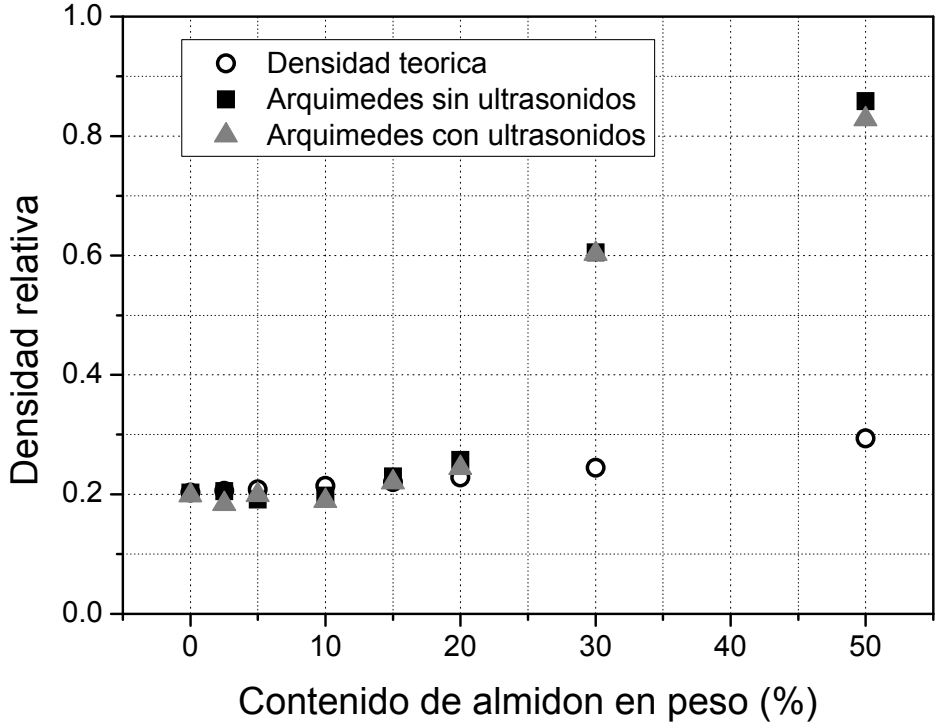


Figura 4.14. Comparación de las densidades relativas de los materiales celulares basados en EVA

Tras el espumado se observó que los materiales celulares de mayor ratio de expansión, presentaron una contracción de volumen. Este fenómeno se caracterizó midiendo las dimensiones geométricas de la espuma con un calibre a intervalos de tiempo, y calculando su volumen. Con las masas de las probetas y su volumen se calcularon las densidades de los materiales, y a partir de estas sus densidades relativas. En la figura 4.15 se representan las densidades relativas de los materiales espumados con y sin ultrasonidos en función del tiempo transcurrido tras la expansión.

Los materiales con un 30 y un 50% no presentaron esta contracción de volumen debido a que su expansión fue mucho menor que el resto y a su elevado contenido de celda abierta, y por este motivo no se midió su contracción de volumen. Al cabo de cierto tiempo el volumen de la espuma se estabiliza y permanece constante.

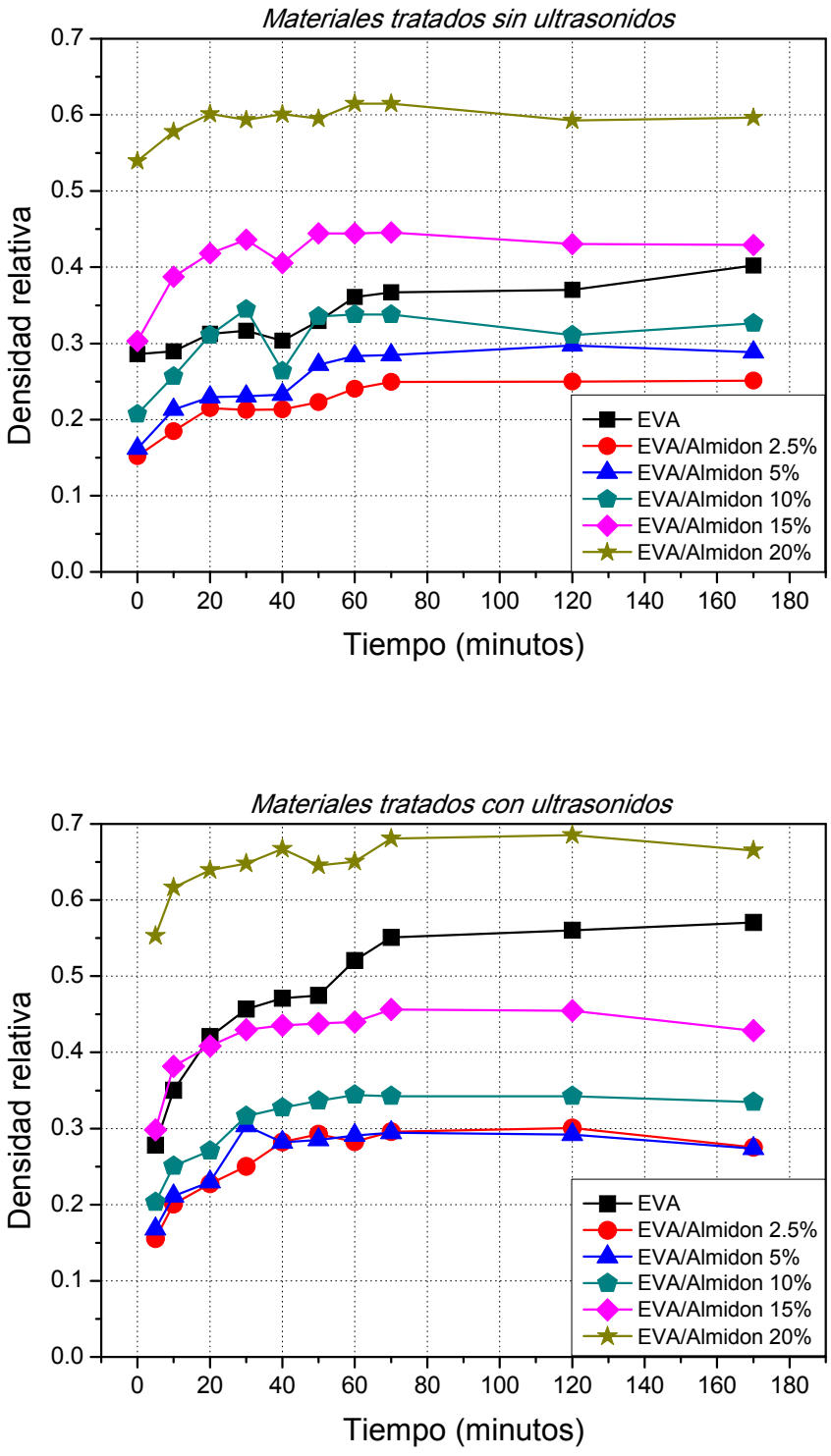


Figura 4.15. Densidad relativas de los materiales espumados sin (arriba) y con (abajo) ultrasonidos frente al tiempo

Inicialmente se sopesó que este fenómeno de contracción del volumen se debía a un colapso de la estructura celular por un enfriamiento del material demasiado lento. Para descartar que esta fuese la causa se enfriaron los materiales celulares en un baño de agua con hielo; sin embargo lo materiales sufrían la misma contracción.

El fenómeno que explica este incremento de densidad está asociado a una rápida difusión del $CO_2$ en el interior de las celdas. La difusividad de este gas es más alta que la del aire, lo que implica que el $CO_2$ sale más rápido de lo que le aire puede entrar, generándose una reducción de presión en el interior de las celdas. Dada la baja rigidez de las espumas fabricadas (al tener una matriz de EVA y alcanzar densidades relativas entre 0.1 y 0.5) esta reducción de la presión genera una contracción de las celdas.

Para verificar esta hipótesis los materiales celulares se pesaron para medir el tiempo en alcanzar una masa estable y la cantidad de $CO_2$ que se libera del material tras la expansión; de este modo se intentó establecer una relación entre el dióxido de carbono desprendido después de la expansión y la contracción del volumen.

En las figura 4.16 se muestra un gráfico con la masa de $CO_2$ pérdida por el material tras el espumado, en función del contenido de almidón para los materiales celulares obtenidos (con y sin ultrasonidos). Las principales diferencias entre los materiales que están tratados con ultrasonidos y los que no lo están se presentan en el material puro y con un 2.5% en peso de almidón en los que en donde los materiales sin tratar presentan una menor pérdida de $CO_2$. Para el resto de formulaciones con mayores contenidos de almidón no hay diferencia por el uso de ultrasonidos.

Aunque como se verá a continuación no hay grandes diferencias en los contenidos de celda abierta entre los materiales sin carga que fueron tratados con ultrasonidos y los que no lo fueron, la diferencia entre los puntos de la primera zona curva podría explicarse por una mayor tortuosidad en los materiales tratados con ultrasonidos lo que haría que el $CO_2$ quedase retenido más tiempo en el seno de la espuma, haciendo que la diferencia entre la masa inicial y la final sea mayor.

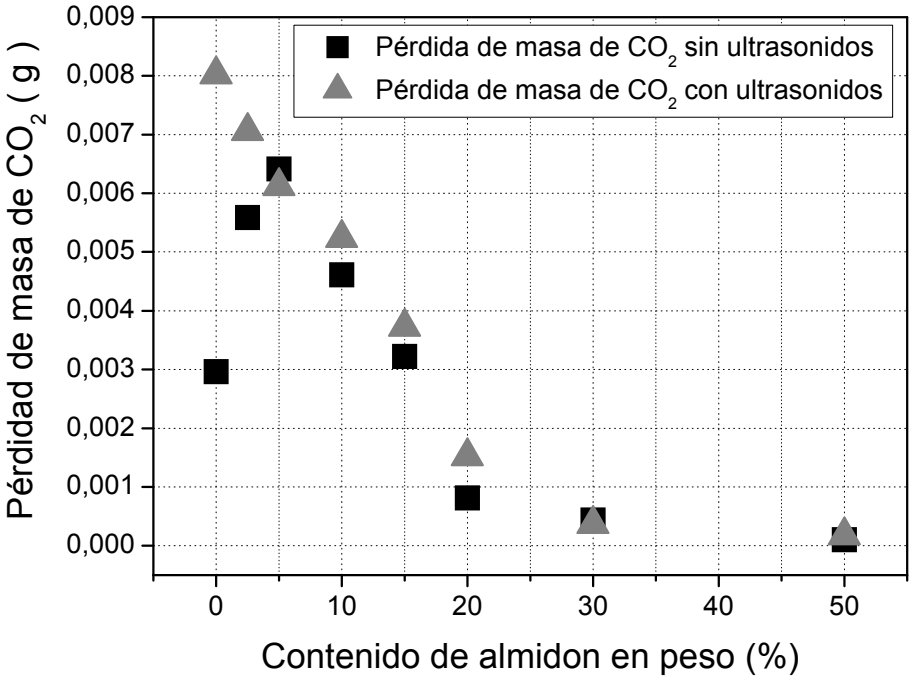


Figura 4.16. Pérdida de masa de los materiales celulares

La tabla 4.8 muestra la variación de densidad que sufren las espumas basadas en EVA desde el instante en que salen del baño en el cual expanden, hasta los 175 minutos, momento en el cual su volumen se estabiliza.

En esta tabla se puede ver como el aumento de densidad es ligeramente mayor en los materiales tratados con ultrasonidos (principalmente en el material sin carga y con un 2.5% de almidón). Esto puede deberse a que se logra una mayor expansión inicial en estos materiales debido a un adelgazamiento de las paredes por efecto de los ultrasonidos (en las imágenes de SEM que se verán más adelante se aprecian arrugas en las paredes de las celdas lo que refuerza esta hipótesis). Tras la contracción las densidades de los materiales con y sin ultrasonidos son muy similares, por lo que el aumento de la densidad es mayor en los materiales tratados con ultrasonidos.

| Material | Composición [EVA / Almidón] (% en peso) | Aumento de densidad sin ultrasonidos ($kg/m^3$) | Aumento de densidad con ultrasonidos ($kg/m^3$) |
|---|---|---|---|
| PA-440 | 100 / 0 | 110 | 278 |
| PA-440 / Meritena 100 | 97.5 / 2.5 | 95 | 115 |
| PA-440 / Meritena 100 | 95 / 5 | 122 | 103 |
| PA-440 / Meritena 100 | 90 / 10 | 118 | 130 |
| PA-440 / Meritena 100 | 85 / 15 | 127 | 131 |
| PA-440 / Meritena 100 | 80 / 20 | 58 | 115 |

Tabla 4.8. Aumento de las densidades de las espumas basadas en EVA tras la etapa de espumado

#### 4.2.2.2. Medida del contenido de celda abierta

El contenido de celda abierta (C) de nuestros materiales celulares fue medido con un picnómetro de gas de la empresa Micrometrics (modelo AccuPyc II 1340) diseñado especialmente para cumplir la norma ASTM D6226. Para realizar las medidas del volumen del picnómetro se empleó nitrógeno gas empleando una velocidad de equilibrio de 0.005 psi/min, con 10 purgas, en una cámara de 37.8480 $cm^3$ y bajo una presión de gas de 6.96 psi; las probetas empleadas tenían unas dimensiones de 40 x 15 x 2 mm. Con un calibre se midió el volumen geométrico de las probetas y el contenido de celda abierta se determinó mediante la siguiente ecuación 4.8:

$$C = \frac{V_{exterior} - V_{picnómetro}}{V_{exterior}(1-\rho_{relativa})} \qquad (4.8)$$

Donde C es el contenido de celda abierta y cuyo valor oscila entre 0 y 1 siendo 0 una material de celda completamente cerrada y 1 un material de celda abierta, $V_{exterior}$ es

el volumen geométrico de la probeta, $V_{picnómetro}$ es el volumen medido en el picnómetro y $\rho_{relativa}$ es el cociente de la densidad del material celular dividido por la densidad del material sólido.

Los materiales celulares basados en EVA presentan ciertas complicaciones a la hora de determinar el contenido de celda abierta, y esto se debe que al tratarse de materiales flexibles son fácilmente deformables. En un picnómetro de gas, como el empleado para realizar estas medidas, el aumento de presión puede hacer que el volumen del material se contraiga durante la medida. Para solucionar este inconveniente se redujo la presión del nitrógeno (gas de medida) usando un valor, como ya se ha citado anteriormente, de 6.96 psi (habitualmente se emplean 19.58 psi), y esto limita la modificación del volumen aunque las mediadas obtenidas son menos precisas.

En la figura 4.17 se muestran los resultados de la medida del contenido de celda abierta en los materiales celulares basados en EVA, con y sin tratamiento por ultrasonidos, durante la etapa de espumado.

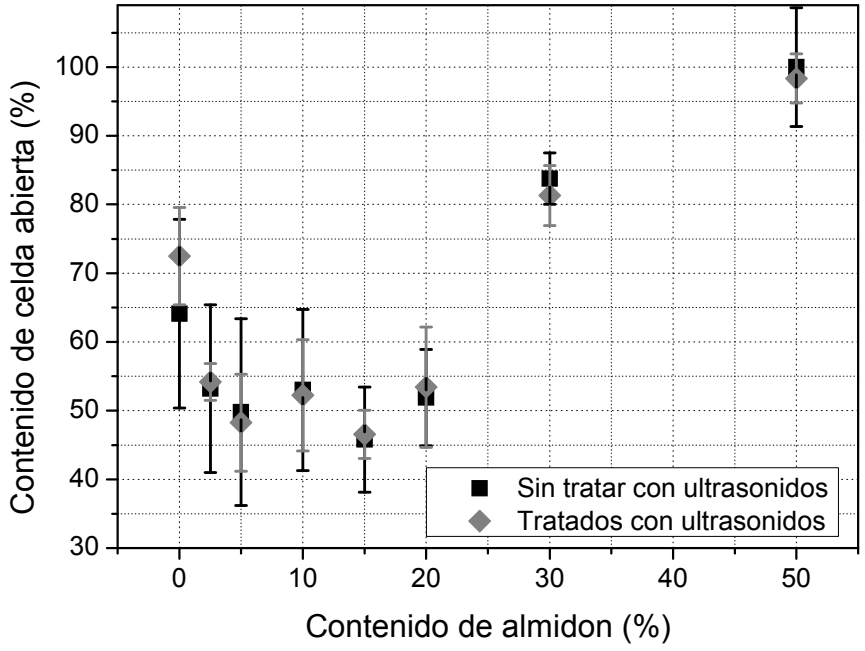


Figura 4.17. Contenido de celda abierta de los materiales celulares basados en EVA

Como se puede observar en la representación de la figura 4.17 las principales diferencias en el contenido de celda abierta vienen dadas por la presencia de almidón en el material. El contenido de celda abierta es elevado para el material de partida y se reduce conforme aumenta el porcentaje de almidón y permanece constante hasta un contenido del 20% en peso. Para contenidos de almidón del 30 y el 50% los materiales presentan un elevado contenido de celda abierta probablemente porque el importante contenido de partículas promueve la presencia de roturas en las paredes de las celdas. El uso de ultrasonidos no promueve el aumento del contenido de celda abierta salvo para el polímero de partida.

La presencia de celdas cerradas en estos materiales celulares concuerda con el fenómeno de contracción de volumen, ya que es el $CO_2$ que queda encerrado en esta celdas tras el espumado, el que genera la contracción de volumen al salir del material celular a lo largo del tiempo.

#### 4.2.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 820. Mediante esta técnica se realizó el estudio de las estructuras celulares de las espumas de los materiales basados en EVA. Para ello las espumas se fracturaron generando un corte perpendicular a la dirección de inyección tras ser enfriadas en nitrógeno líquido, de esta forma se evitó que su estructura interna se deformase en el proceso. A continuación las superficies fracturadas fueron recubiertas con una capa de oro en un evaporador en atmósfera de argón. Para tomar las imágenes se empleó un voltaje de 5.0 kV.

En la figuras 4.18 y 4.19 se muestran micrografías de varios materiales con diversos contenidos de almidón, fabricados con y sin ultrasonidos, durante la expansión. En ellas se observan que los materiales obtenidos poseen estructuras celulares isotrópicas, con interconexiones entre las celdas, con un elevado contenido de celda abierta. Se observa también la formación de pieles sin espumar en las probetas y, común a todas las imágenes, es la falta de adherencia entre el almidón y la matriz polimérica que apareció también en los materiales sólidos.

La reducción del tamaño de celda es constante con el aumento del contenido e almidón. Por otro lado parecen presentarse diferencias como la presencia de arrugas en las paredes de las celdas de los materiales con ultrasonidos (lo que podría indicar un adelgazamientos de dichas paredes) y una cierta reducción del tamaño de celda también en los materiales con ultrasonidos (principalmente en los materiales con bajos contenidos de almidón). Estos cambios producidos en la estructura celular por el efecto de los ultrasonidos son visibles en los materiales con contenidos de almidón inferiores al 30%, sin embargo no se aprecian en aquellos con un 30 y 50% debido al bajo grado de expansión.

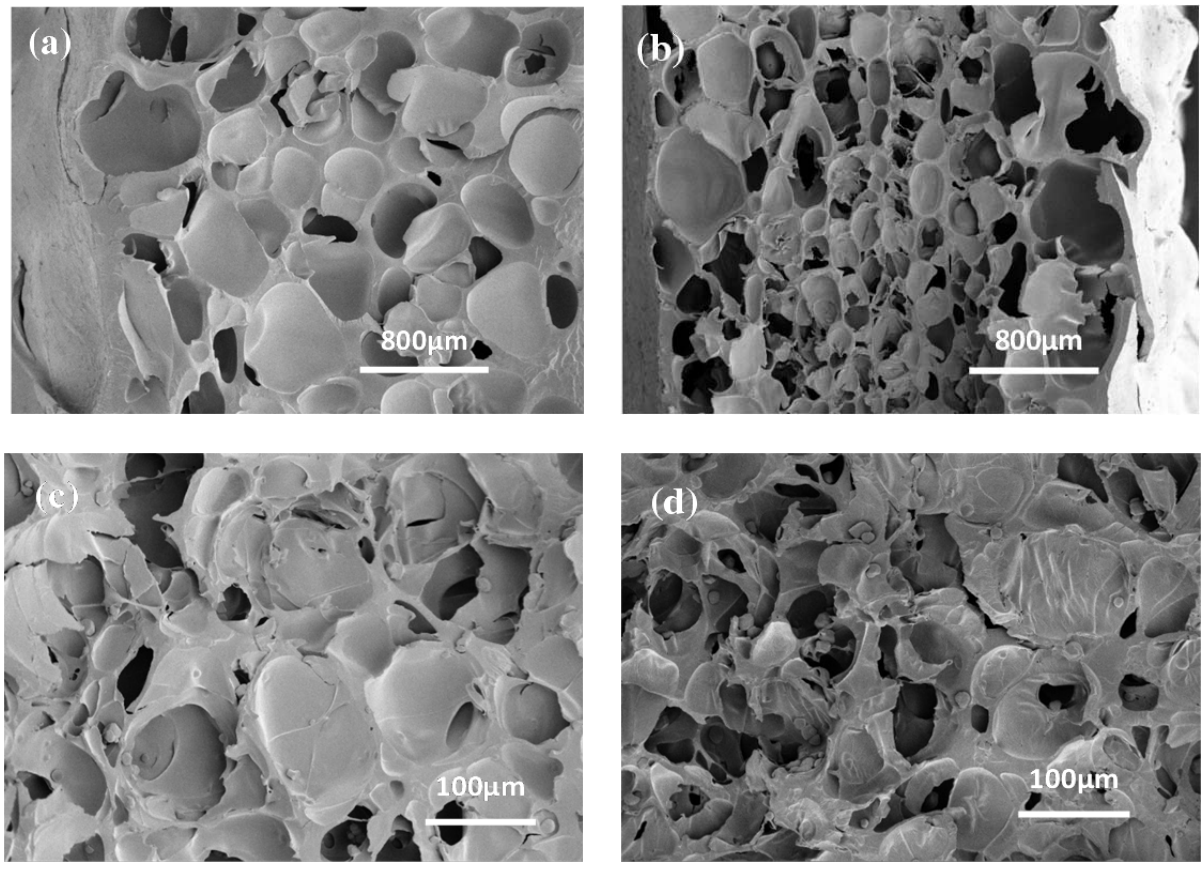


Figura 4.18. Micrografías SEM de los materiales celulares basados en EVA: (a) EVA sin ultrasonidos (30x); (b) EVA con ultrasonidos (30x); (c) EVA con 15% en peso de almidón sin ultrasonidos (200x); (d) EVA con 15% en peso de almidón con ultrasonidos (200x)

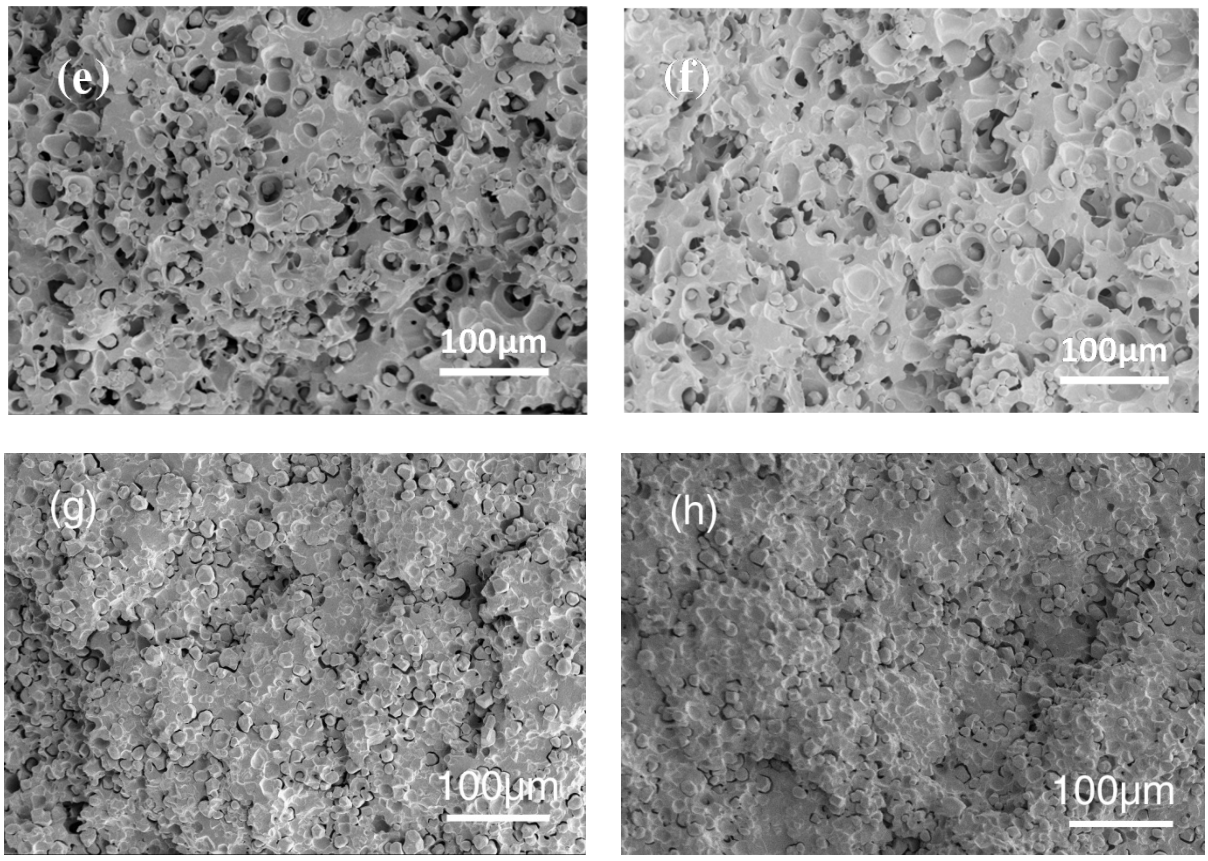


Figura 4.19. Micrografías SEM de los materiales celulares basados en EVA: (e) EVA con 30% en peso de almidón sin ultrasonidos (200x); (f) EVA con 30% en peso de almidón con ultrasonidos (200x); (g) EVA con 50% en peso de almidón sin ultrasonidos (200x); (h) EVA con 50% en peso de almidón con ultrasonidos (200x)

Otro detalle observable, especialmente en las micrografías *e* y *f* de la figura 4.19, es el posible efecto nucleante de las partículas de almidón en el material. En aquellos huecos donde el almidón no se ha desprendido se puede ver como las celdas crecen alrededor de las partículas de almidón dando lugar aproximadamente a una celda por cada partícula.

Las micrografías del SEM se analizaron mediante un software de análisis de imagen desarrollado en el laboratorio CellMat (6). De este análisis se extrajeron varios parámetros que se recogen en las tablas 4.9 y 4.10. En dichas tablas se recogen los valores del número de celda (n) contadas en cada material en el área (A) de la imagen. Con estos datos y el factor de magnificación (M) se puede calcular la densidad celular

($N_v$, número de celdas por centímetro cúbico del material espumado), mediante la ecuación 4.9:

$$N_v = [(n \cdot M^2)/A]^{3/2} \qquad (4.9)$$

El promedio del diámetro celular ($\Phi_{3D}$) se calcula recurriendo al "método de las intersecciones" (6), definido en la norma ASTM D3576-04 (2010). El programa proporciona también la densidad de nucleación ($N_0$) que calcula con $N_v$ y las densidades del sólido ($\rho_{Solido}$) y de la espuma ($\rho_{Espuma}$), a partir de la ecuación 4.10.

$$N_0 = \frac{N_v}{1-\left(1-\frac{\rho_{Espuma}}{\rho_{Solido}}\right)} \qquad (4.10)$$

La aplicación también proporciona el parámetro estadístico de la desviación estándar (SD). La homogeneidad de la distribución del tamaño celular se puede estudiar mediante el cociente entre SD y el promedio del tamaño celular (SD/ Φ). Distribuciones homogéneas de celdas dan lugar a valores pequeños de este ratio, por el contrario las distribuciones heterogéneas presentan valores cercanos a uno o incluso mayores.

| Materiales sin ultrasonidos | Composición [EVA / Almidón] (% en peso) | Número de celdas (n) | Tamaño medio de celda [$\Phi_{3D}$] (µm) | Densidad celular (Nv) (celdas/cm$^3$) | Densidad de nucleación ($N_0$) (celdas/cm$^3$) | SD/Φ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PA-440 | 100 / 0 | 72 | 389.96 | 2.58E+04 | 1.29E+05 | 0.58 |
| PA-440 / Meritena 100 | 97.5 / 2.5 | 305 | 199.53 | 1.90E+05 | 9.14E+05 | 0.51 |
| PA-440 / Meritena 100 | 95 / 5 | 527 | 154.73 | 4.21E+05 | 2.29E+06 | 0.54 |
| PA-440 / Meritena 100 | 90 / 10 | 133 | 47.66 | 1.43E+07 | 7.61E+07 | 0.68 |
| PA-440 / Meritena 100 | 85 / 15 | 71 | 63.66 | 5.75E+06 | 2.58E+07 | 0.81 |
| PA-440 / Meritena 100 | 80 / 20 | 152 | 45.39 | 6.98E+07 | 6.98E+07 | 0.51 |
| PA-440 / Meritena 100 | 70 / 30 | 388 | 22.23 | 7.30E+07 | 1.26E+08 | 0.40 |

Tabla 4.9. Estudio de la estructura celular por análisis de imagen de los materiales celulares obtenidos sin ultrasonidos

| Materiales con ultrasonidos | Composición [EVA / Almidón] (% en peso) | Número de celdas (n) | Tamaño medio de celda [$\Phi_{3D}$] (µm) | Densidad celular (Nv) (celdas/cm$^3$) | Densidad de nucleación ($N_0$) (celdas/cm$^3$) | SD/Φ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PA-440 | 100 / 0 | 170 | 257.04 | 9.00E+04 | 4.50E+05 | 0.71 |
| PA-440 / Meritena 100 | 97.5 / 2.5 | 456 | 166.85 | 3.34E+05 | 1.78E+06 | 0.63 |
| PA-440 / Meritena 100 | 95 / 5 | 703 | 136.07 | 6.11E+05 | 3.15E+06 | 0.50 |
| PA-440 / Meritena 100 | 90 / 10 | 76 | 62.78 | 6.27E+06 | 3.33E+07 | 0.50 |
| PA-440 / Meritena 100 | 85 / 15 | 106 | 52.93 | 1.01E+07 | 4.74E+07 | 0.65 |
| PA-440 / Meritena 100 | 80 / 20 | 300 | 30.66 | 5.06E+07 | 2.15E+08 | 0.46 |
| PA-440 / Meritena 100 | 70 / 30 | 348 | 23.6 | 6.23E+07 | 1.09E+08 | 0.49 |

Tabla 4.10. Estudio de la estructura celular por análisis de imagen de los materiales celulares obtenidos con ultrasonidos

En las figuras 4.20, 4.21, 4.22 y 4.23 se muestran los gráficos de correspondientes a los valores cada una de las características bajo estudio recogidas en las tablas anteriores.

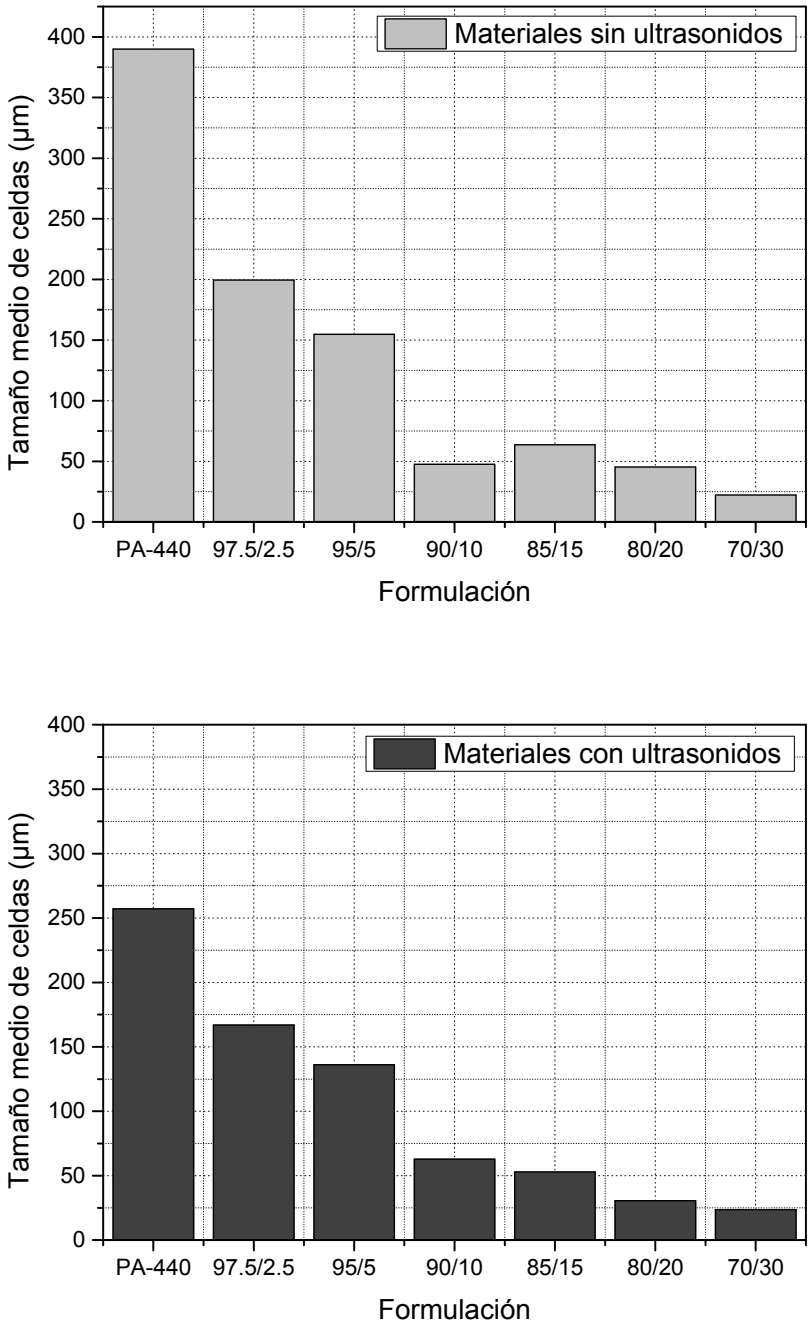


Figura 4.20. Tamaño medio de celdas de los materiales de EVA y almidón en los materiales sin tratamiento de ultrasonidos (arriba) y con tratamiento de ultrasonidos (abajo)

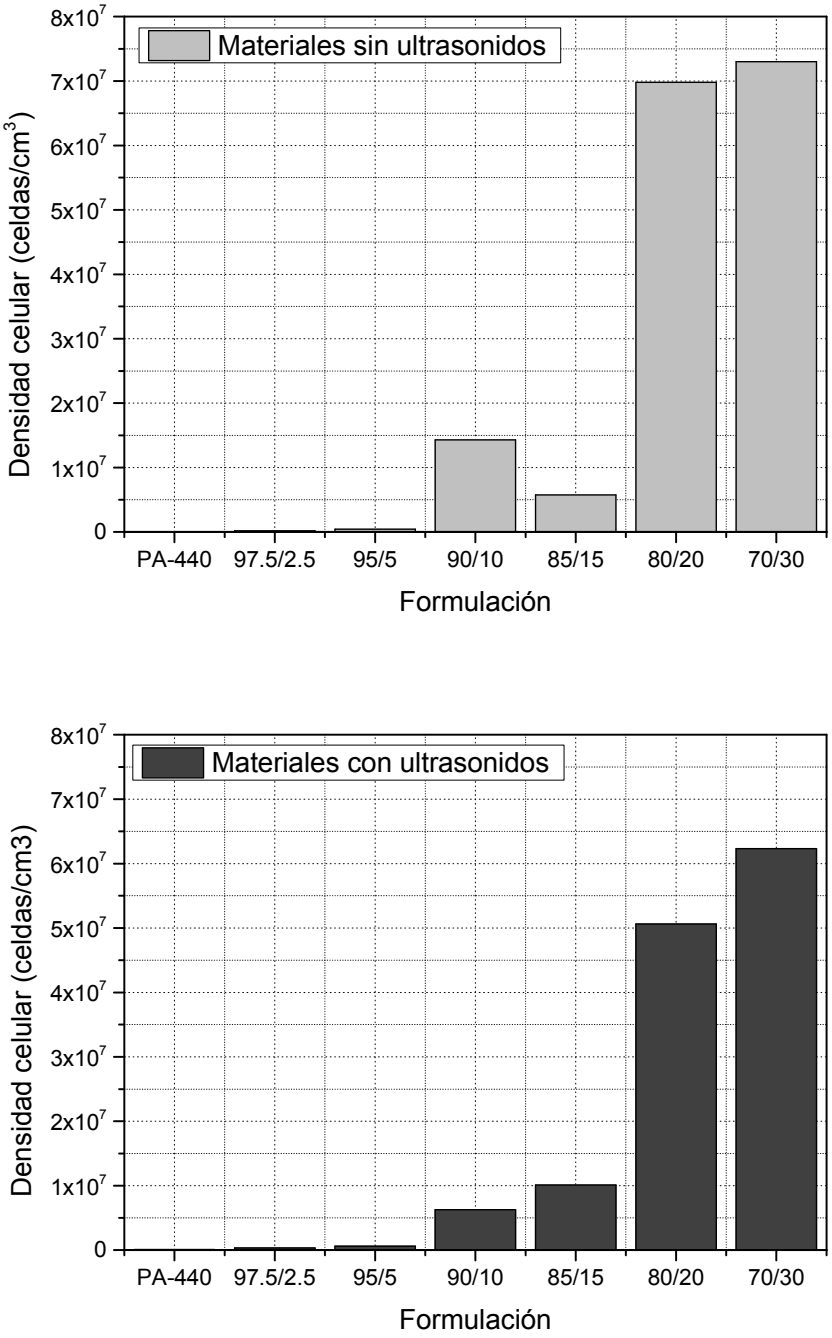


Figura 4.21. Densidad celular de los materiales de EVA y almidón en los materiales sin tratamiento de ultrasonidos (arriba) y con tratamiento de ultrasonidos (abajo)

En los dos gráficos en los que se representa el tamaño medio de las celdas se ve claramente como el aumento de almidón en las formulaciones reduce drásticamente el tamaño promedio de las celdas. Este efecto también se produce por el uso de los ultrasonidos ya que se puede apreciar como para un mismo contenido de almidón el tamaño medio de celda es sensiblemente más pequeño en los materiales con tratamiento de ultrasonidos. En los materiales con contenidos de almidón de un 30 y 50% la diferencia del tamaño medio de celda es poco significativa debido al bajo grado de expansión de estos materiales.

El uso de almidón como carga reduce significativamente el tamaño promedio de celda pasando de las 390 μm el material sin almidón a unas 22 μm en el material con un 30% en peso de almidón. Esta reducción del tamaño medio de celdas podría estar asociado en primer lugar al posible efecto nucleante del almidón, cuya presencia seguramente genere un mayor número de puntos de nucleación. También parece producirse un efecto nucleante por el uso de ultrasonidos, tal vez debido a que la energía que dicho proceso introduce en el material genere nuevos puntos de nucleación en ciertas imperfecciones de la matriz dado que este efecto también se produce en el material sin almidón.

Los gráficos de la densidad celular muestran un enorme aumento de la misma con el aumento del contenido de almidón. También muestran una cierta disminución por el uso de los ultrasonidos en los materiales en las formulaciones con contenidos de almidón mayores del 10%. Con los datos de las tablas podemos ver que en los materiales con contenidos de almidón más bajos la densidad de celdas aumenta, siendo más significativo esto último debido a que es en estos materiales donde obtenemos una mayor expansión.

Estos datos, por lo tanto, concuerdan con lo visto en el tamaño medio de las celdas y refuerzan la teoría del que el almidón y los ultrasonidos podrían tener un efecto nucleante en los materiales bajo estudio.

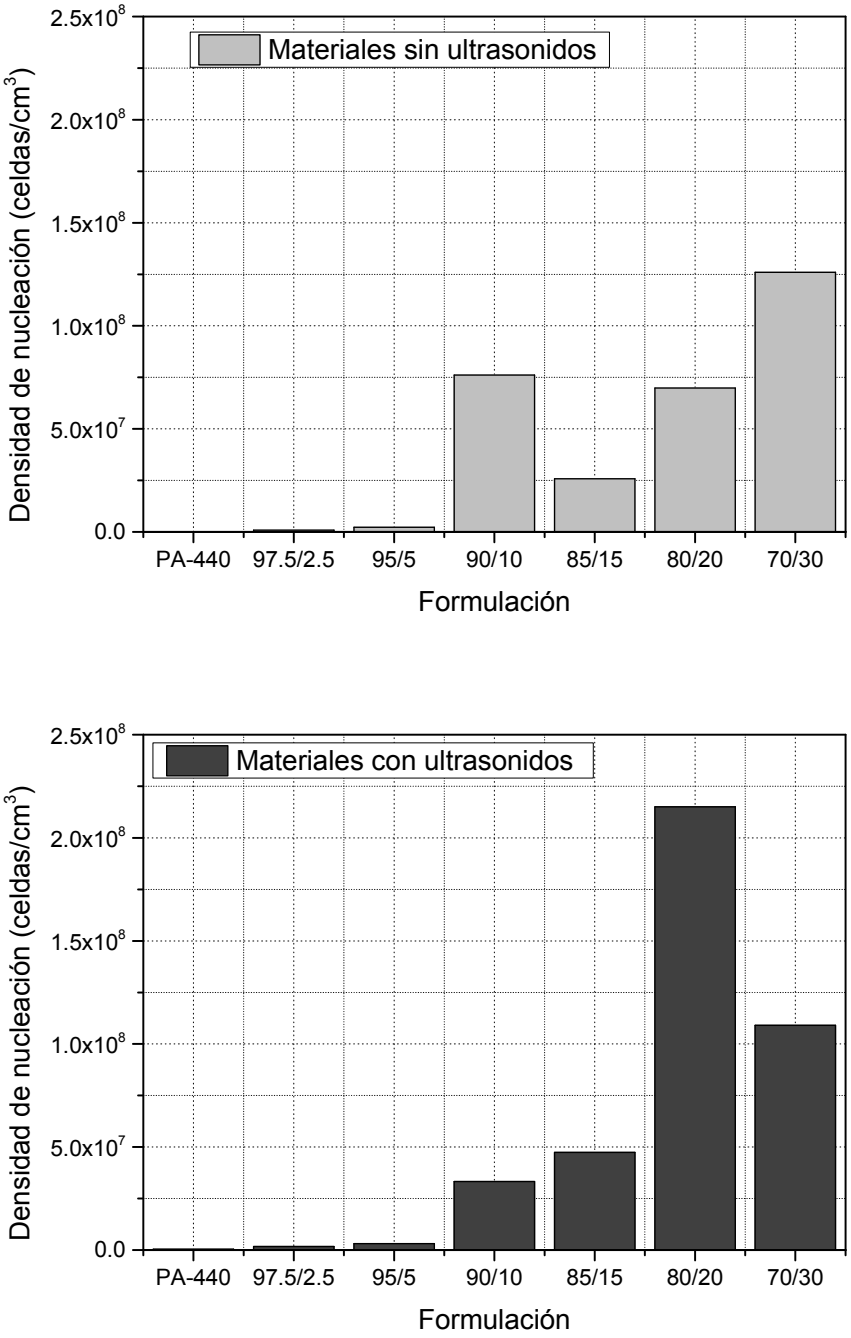


Figura 4.22. Densidad de nucleación de los materiales de EVA y almidón en los materiales sin tratamiento de ultrasonidos (arriba) y con tratamiento de ultrasonidos (abajo)

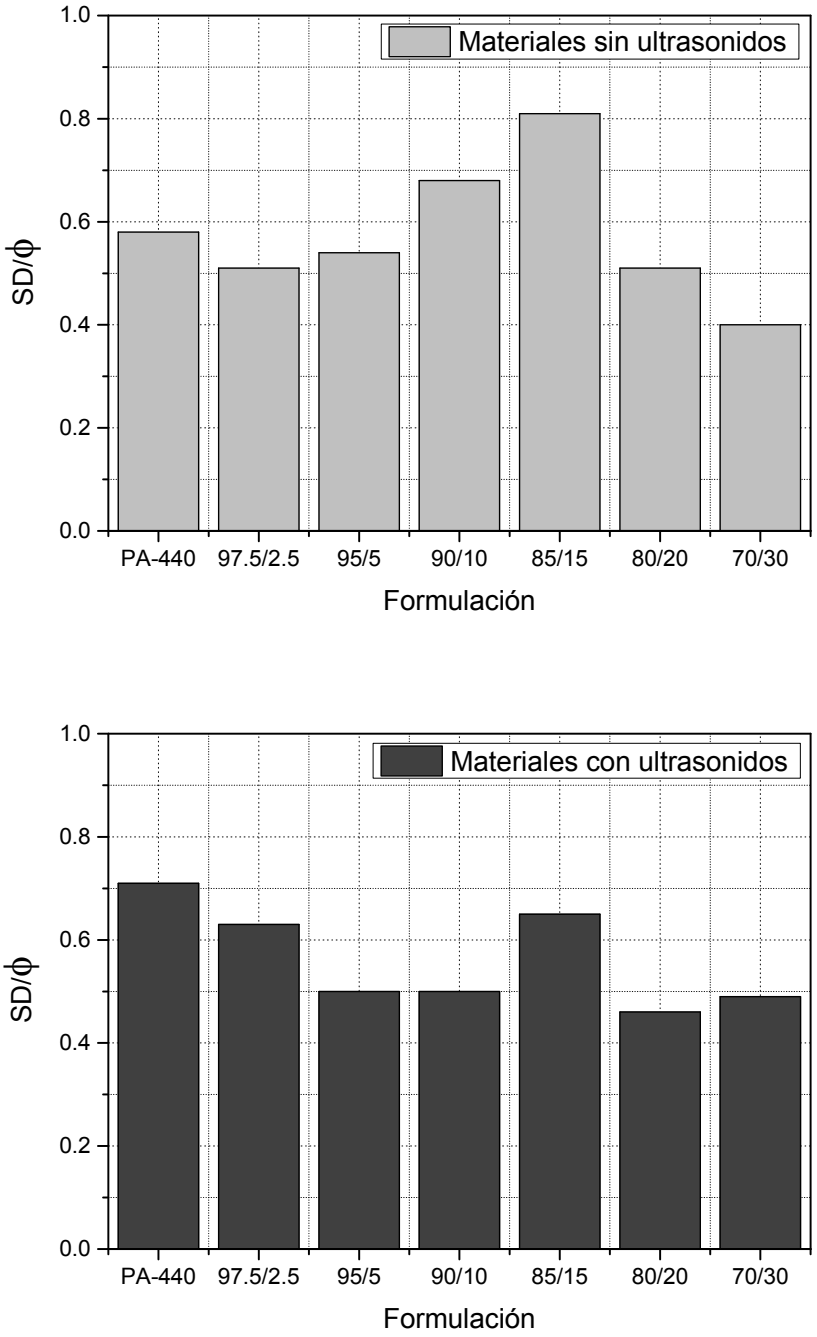


Figura 4.23. Homogeneidad de la distribución del tamaño de celda de los materiales de EVA y almidón en los materiales sin tratamiento de ultrasonidos (arriba) y con tratamiento de ultrasonidos (abajo)

Los resultados mostrados en los gráficos de la densidad de nucleación muestran una tendencia similar a la de los resultados de la densidad de celdas. Es decir un aumento de la densidad de nucleación conforme se incrementa el contenido de almidón, y un aumento de dicha densidad de nucleación con el uso de ultrasonidos. Estas tendencias se extraen de los valores de las tablas para los materiales con contenidos de almidón inferiores a un 10%. En los contenidos de almidón más elevados los resultados son dispares y difíciles de interpretar, seguramente por el bajo grado de expansión de estas formulaciones y el pequeño tamaño de celda que se confunde con los huecos dejados por las partículas de almidón desprendidas, lo que podría estar generando problemas en el programa de análisis.

Podemos afirmar que para bajos contenidos de almidón la presencia de estas partículas y el uso de ultrasonidos tienen un efecto nucleante de las celdas en la expansión de los materiales.

El estudio de los resultados de factor SD/$\phi$ muestran un gran homogeneidad de los tamaño de celda de todos los materiales. Se aprecia una cierta tendencia a aumentar la homogeneidad del tamaño de celdas con la presencia del almidón, sin embargo no se aprecia un efecto claro por el uso de ultrasonidos.

Las gráficas de las figuras 4.24, 4.25 y 4.26 son unos ejemplos de los histogramas asociados a la distribución de los tamaños de celda para los materiales celulares de EVA puro, EVA con un 10% en peso de almidón y EVA con un 20% en peso de almidón. Este estudio se realizó a modo de comprobación de los resultados de SD/$\phi$.

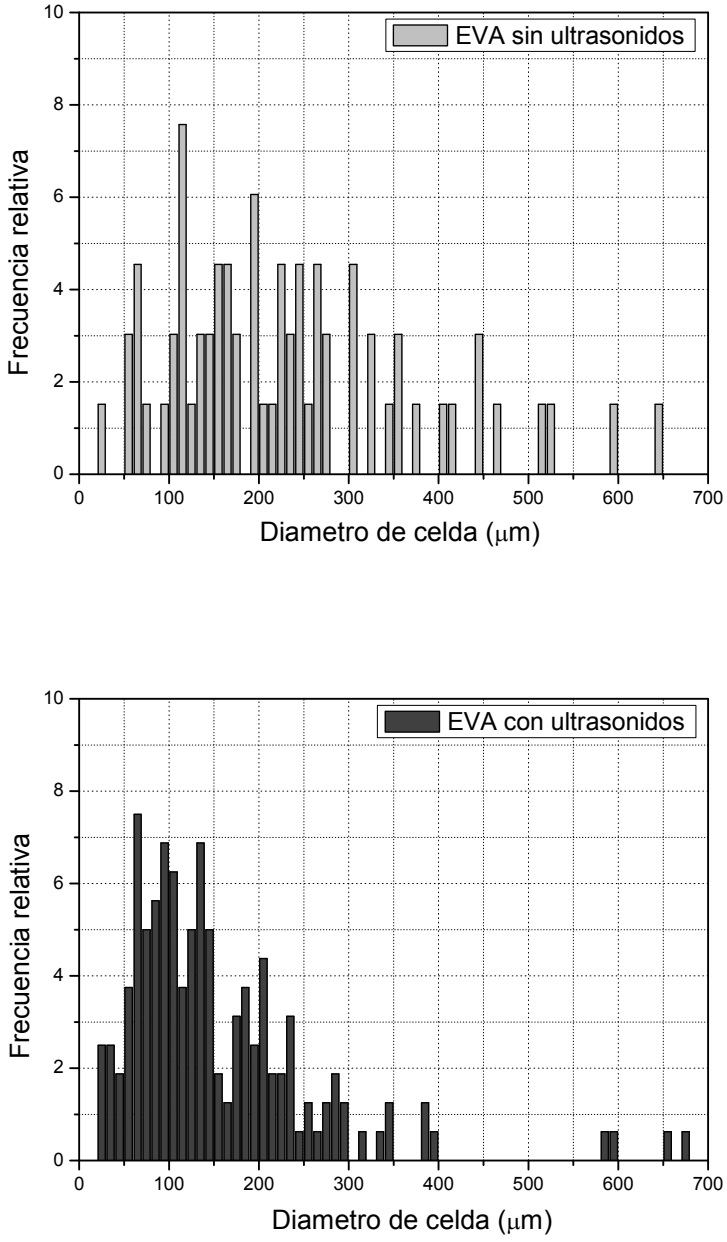


Figura 4.24. Histogramas del tamaño de celdas de los materiales celulares de EVA obtenidos sin ultrasonidos (arriba) y con ultrasonidos (abajo)

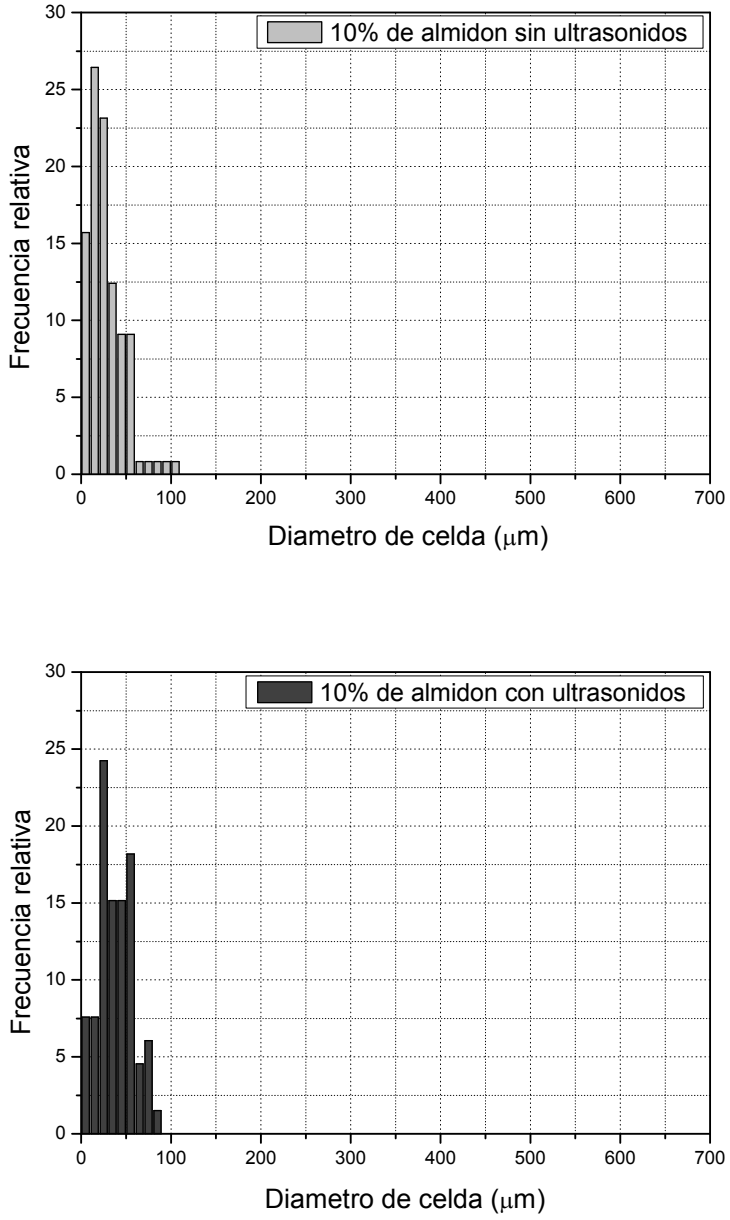


Figura 4.25. Histogramas del tamaño de celdas de los materiales celulares de EVA con un 10% en peso de almidón obtenidos sin ultrasonidos (arriba) y con ultrasonidos (abajo)

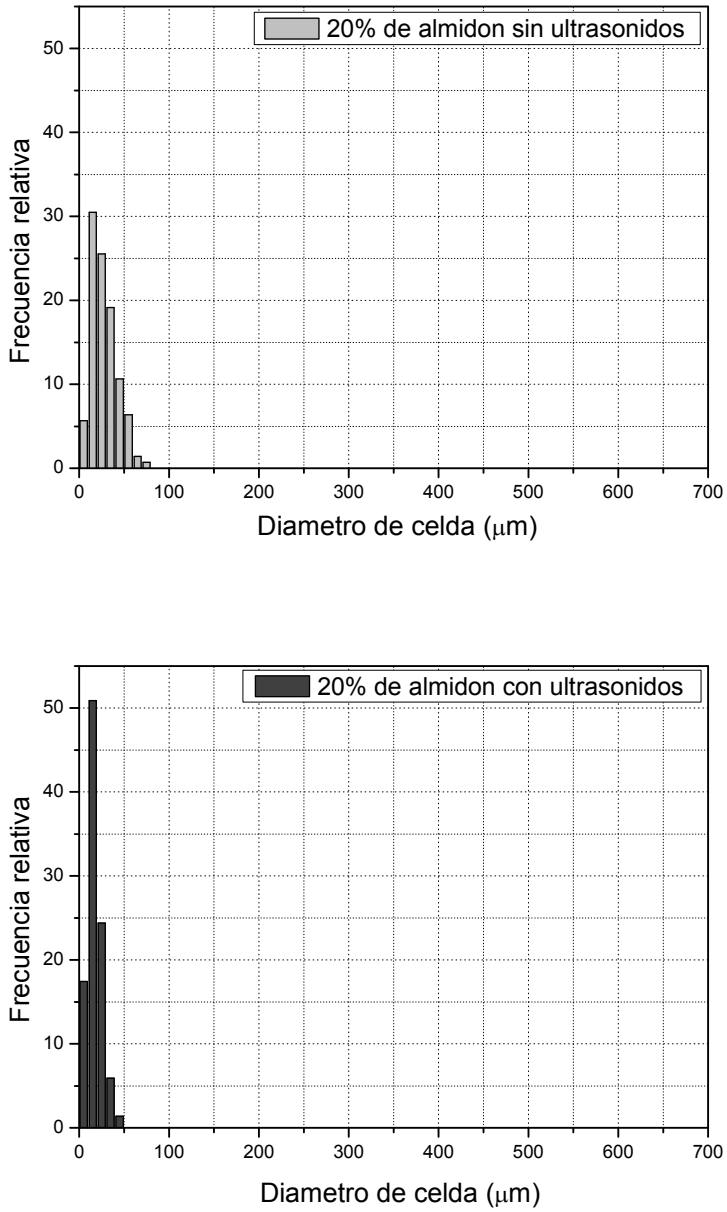


Figura 4.26. Histogramas del tamaño de celdas de los materiales celulares de EVA con un 20% en peso de almidón obtenidos sin ultrasonidos (arriba) y con ultrasonidos (abajo)

En los histogramas presentados en las anteriores figuras vemos como efectivamente la franja de tamaños celulares con la presencia del almidón, también parece estrecharse por el uso de los ultrasonidos, aunque este efecto es mucho menos evidente.

### 4.2.2.4. Análisis dinámico mecánico (DMA)

En este subapartado se presentan los resultados del estudio de propiedades mecánicas realizado sobre los materiales basados en EVA. El análisis dinámico mecánico (DMA) de los materiales estudiados se realizó en equipo DMA7 de Perkin Elmer, el cual fue calibrado de acuerdo con las instrucciones del fabricante. En este tipo de ensayo se somete a una probeta de material a una deformación sinusoidal mientras se mide el esfuerzo necesario para producir dicha deformación. Las medidas se realizaron mediante la técnica de platos paralelos con los platos de 15 mm de diámetro. Las probetas para realizar el ensayo se cortaron en forma de prisma con 8.5 mm de longitud, 8.5 mm de ancho y 4 mm de espesor, realizándose los ensayos en la dirección del espesor. El ensayo proporciona los valores del módulo de almacenamiento (E'), el módulo de pérdida (E''), módulo complejo ($E^* = ( (E')^2 + (E'')^2 )^{1/2}$ ) y la tangente o factor de pérdidas ($\tan \delta = E'' / E'$).

Se realizaron ensayos a temperatura constante de 37 ºC, ejerciendo sobre el material un fuerza estática de 500 mN, suficiente para que el plato se mantuviese en contacto con la probeta sin generar deformación, y una fuerza dinámica de 250 mN con una frecuencia de 1 Hz; el ensayo se repitió tres veces con tres probetas por cada material. De esta manera se obtuvo el módulo de compresibilidad (E*) de los materiales con y sin tratamiento de ultrasonidos. Los resultados de estos ensayos se recogen en la gráfica de la figura 4.27, donde se presenta el valor obtenido de E* y el E* dividido por la densidad relativa para corregir los efectos por la diferencia de masa entre los materiales.

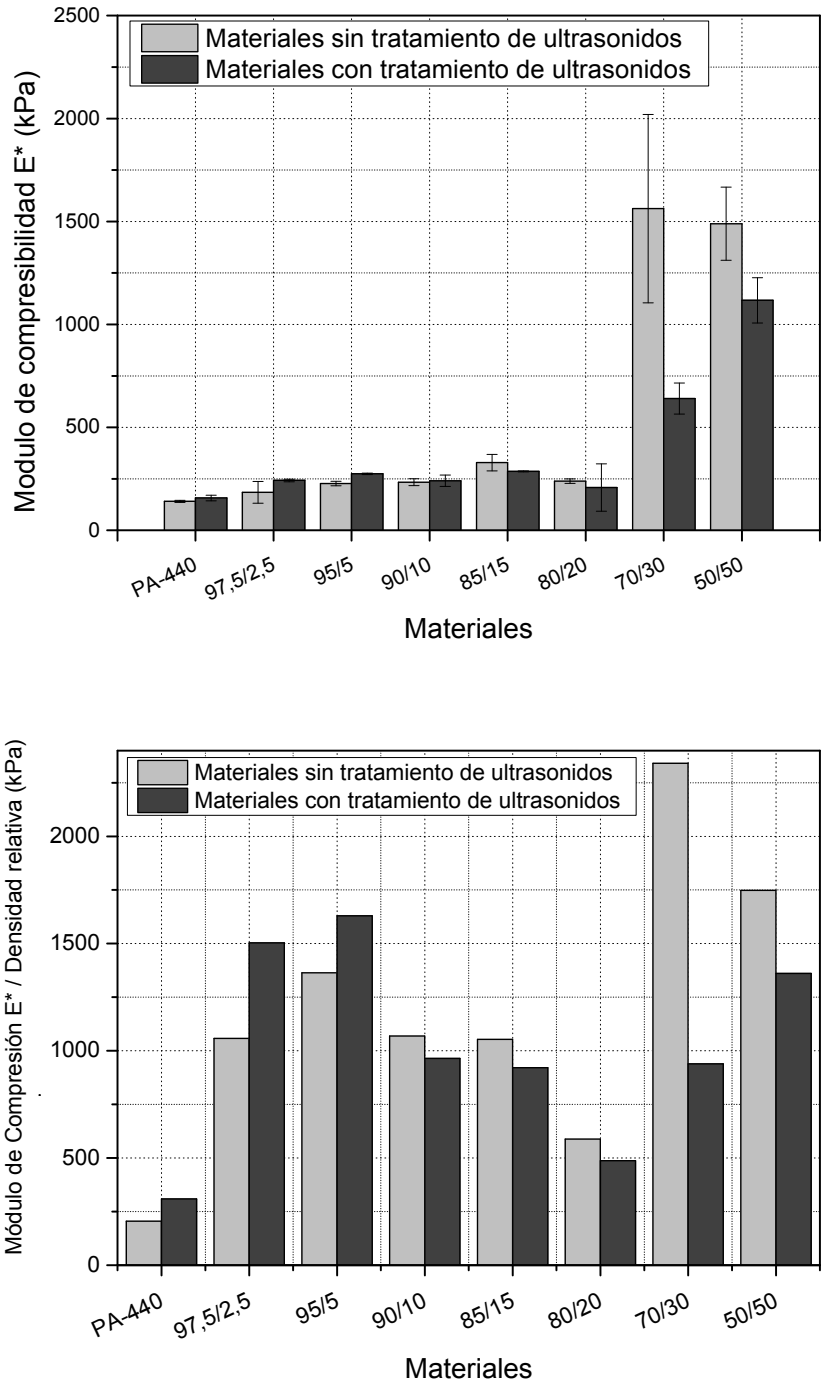


Figura 4.27. Módulo de compresibilidad (arriba) y módulo de compresibilidad entre la densidad relativa (abajo) de los materiales celulares obtenidos sin tratamiento de ultrasonidos (gris oscuro) y con tratamiento de ultrasonidos (gris claro)

Se puede observar que el módulo aumenta ligeramente conforme aumenta la concentración de almidón de los materiales entre el 2.5 y el 15%, y esto puede deberse al aumento de rigidez de la fase sólida de la espuma por la presencia del almidón ya la mejor estructura celular (de celdas más finas y más homogéneas) generadas por la presencia de las partículas. En estos resultados no se aprecian diferencias entre los materiales que fueron tratados con ultrasonidos y los que no lo fueron. El gran aumento que se observa en los materiales con un 30 y un 50% en peso de almidón se debe a que dichos materiales no expandieron en el proceso de espumación, haciendo que sus propiedades mecánicas sean más cercanas a las de los materiales sólidos.

Al dividir por la densidad permite ver con mayor claridad el aumento del módulo que hay desde el material sin carga hasta el material con un 5% de almidón. Entre el 5 y el 15% el valor permanece casi constante para disminuir en el 20% llegando casi al valor del material puro; esto es debido a que cantidades de almidón por debajo de un 15% modifican las propiedades de la matriz y mejoran la estructura celular generando un aumento del módulo a compresión. Aquí se revela que los cambios en las estructuras celulares generados por el uso de pequeñas cantidades de almidón (2.5 y 5%) implican un aumento de E*. También se observa la correlación existente entre el almidón y el tratamiento con ultrasonidos, al revelarse que los ultrasonidos han dado lugar a módulos más elevados en las formulaciones entre el 0 y 5% de almidón, precisamente aquellas donde se alcanzaron las densidades más bajas.

El otro ensayo consistió en un barrido de temperatura desde los -35 ºC hasta los 50 ºC, con una velocidad de calentamiento de 2 ºC/min. El ensayo se realizó aplicando una fuerza estática de 600 mN, que al igual que en el ensayo anterior fue suficiente para mantener el plato en contacto con la probeta sin causar deformación, y una fuerza dinámica de 400 mN. Todos los ensayos se realizaron con una deformación estática a temperatura ambiente del 2% respecto al espesor de la muestra. De esta manera se analizó el comportamiento dinámico-mecánico de cada material bajo estudio. Los resultados obtenidos para el factor de pérdidas se representan en las figuras 4.28.

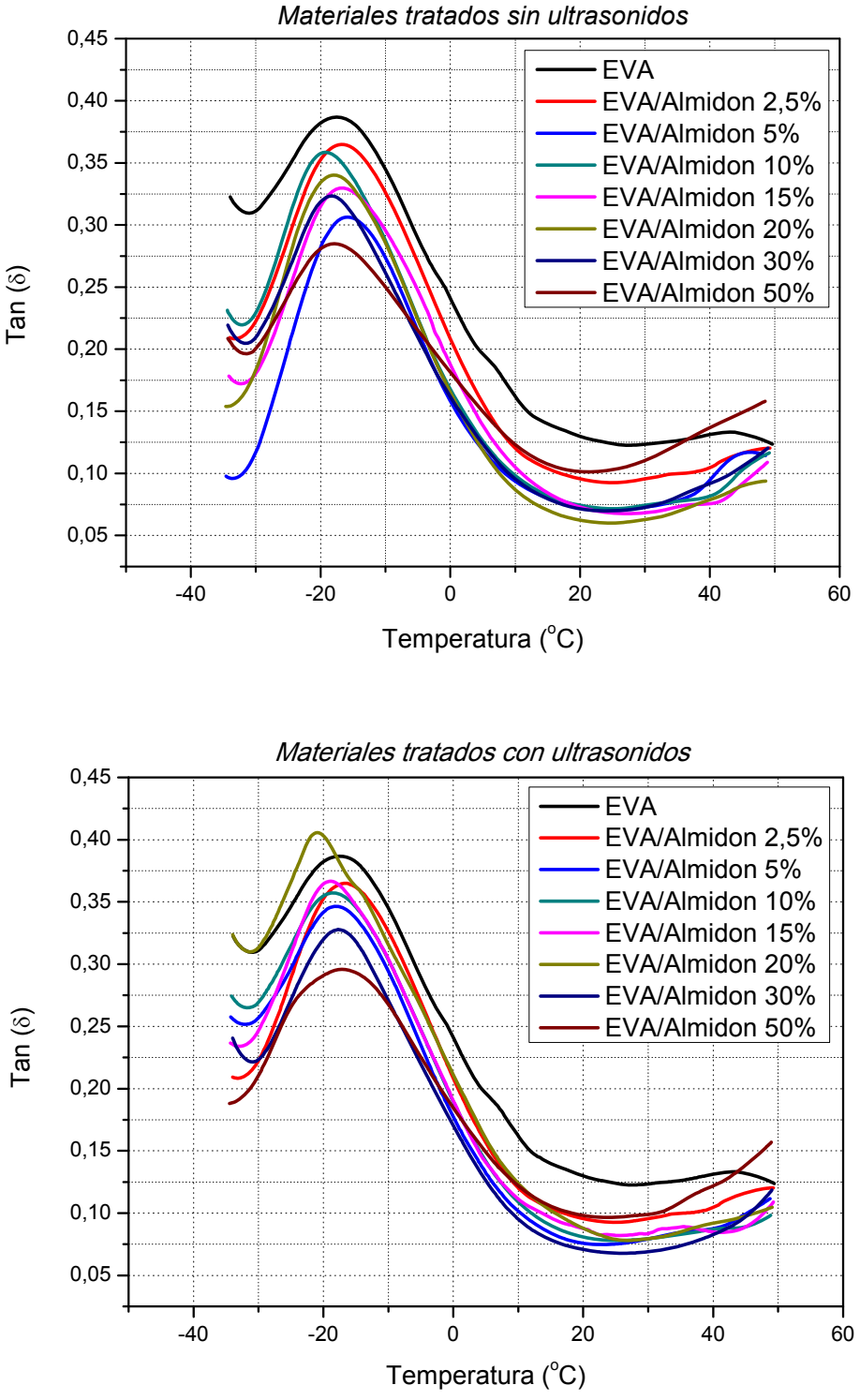


Figura 4.28. Resultados del DMA del factor de pérdidas (Tan δ) de los materiales tratados sin ultrasonidos (arriba) y los materiales tratados con ultrasonidos (abajo)

Para facilitar el estudio de Tan (δ) representaron los valores máximos de las curvas y en función del contenido de almidón en el gráfico de la figura 4.29.

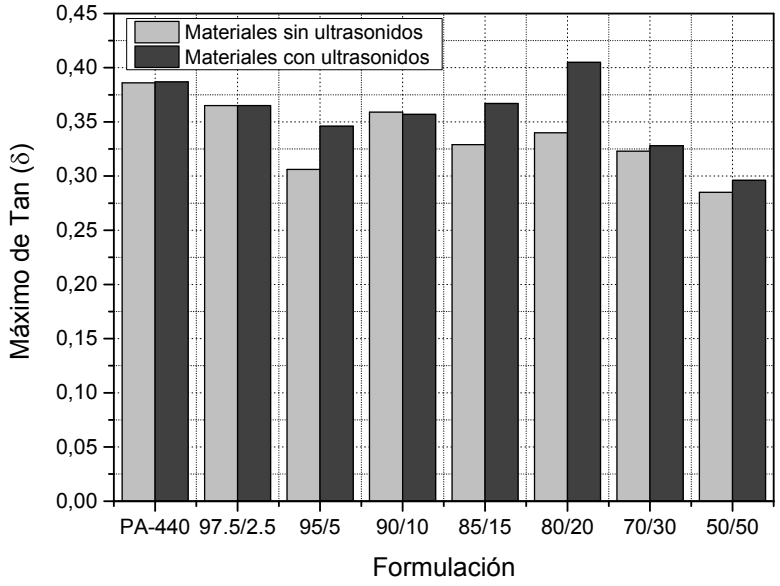


Figura 4.29. Resultados del DMA del factor de pérdidas (Tan δ) de los materiales tratados sin ultrasonidos (arriba) y los materiales tratados con ultrasonidos (abajo)

Los valores del factor de pérdidas (tan δ) no muestran diferencias por el uso de ultrasonidos en los materiales. Sin embargo la diferencia en las alturas del pico que presentan los materiales en torno a los -20 ºC, indican un aumento de la constante elástica de los materiales conforme aumenta el contenido de almidón. Este pico que aparece típicamente en las poliolefinas medidas a baja frecuencia, corresponde a la relajación β cuya componente principal tiene origen en la fase amorfa del polímero, habitualmente se admite que está ligada a la transición vítrea.

La intensidad de la relajación β parece estar indicando únicamente el mayor porcentaje de EVA en estas espumas, ya que la intensidad tiende a disminuir con el aumento del contenido de almidón. Finalmente no se aprecian diferencias claras derivadas del uso de ultrasonidos ya que en los materiales con bajos contenidos de almidón, donde el efecto de los ultrasonidos ha sido más manifiesto, no muestran diferencia significativa en la intensidad del pico de la relajación β.

### 4.2.2.5. Estudio de las propiedades acústicas

Para el estudio de las propiedades acústicas se empleó un tubo de impedancias de Brüel & Kjær Type 4206. En este tubo se midieron dos propiedades acústicas: el coeficiente de absorción acústica ($\alpha$) y el coeficiente de pérdidas por transmisión (TLn).

La realización de este ensayo requirió de la fabricación de probetas cilíndricas de 29 mm de diámetro. Por este motivo para se prepararon láminas de cada formulación de 2 mm de espesor por moldeo por compresión. Estas láminas se espumaron con idéntico procedimiento que el resto de las espumas. Los materiales espumados se cortaron con un sacabocados del diámetro requerido. Los espesores de los cilindros oscilaron entre 2 a los 3.25 mm dependiendo del grado de expansión del material.

El coeficiente de absorción acústica depende de la frecuencia del sonido incidente y puede ser definido como la diferencia entre la energía acústica reflejada y la energía incidente sobre la superficie ($I_{incidente}$ - $I_{reflejada}$). En las gráficas de la figura 4.30 se muestran las gráficas con resultados de la medida del coeficiente de absorción acústica con incidencia normal en los materiales celulares con matriz polimérica de EVA para el rango de frecuencias de 500 a 6400 Hz.

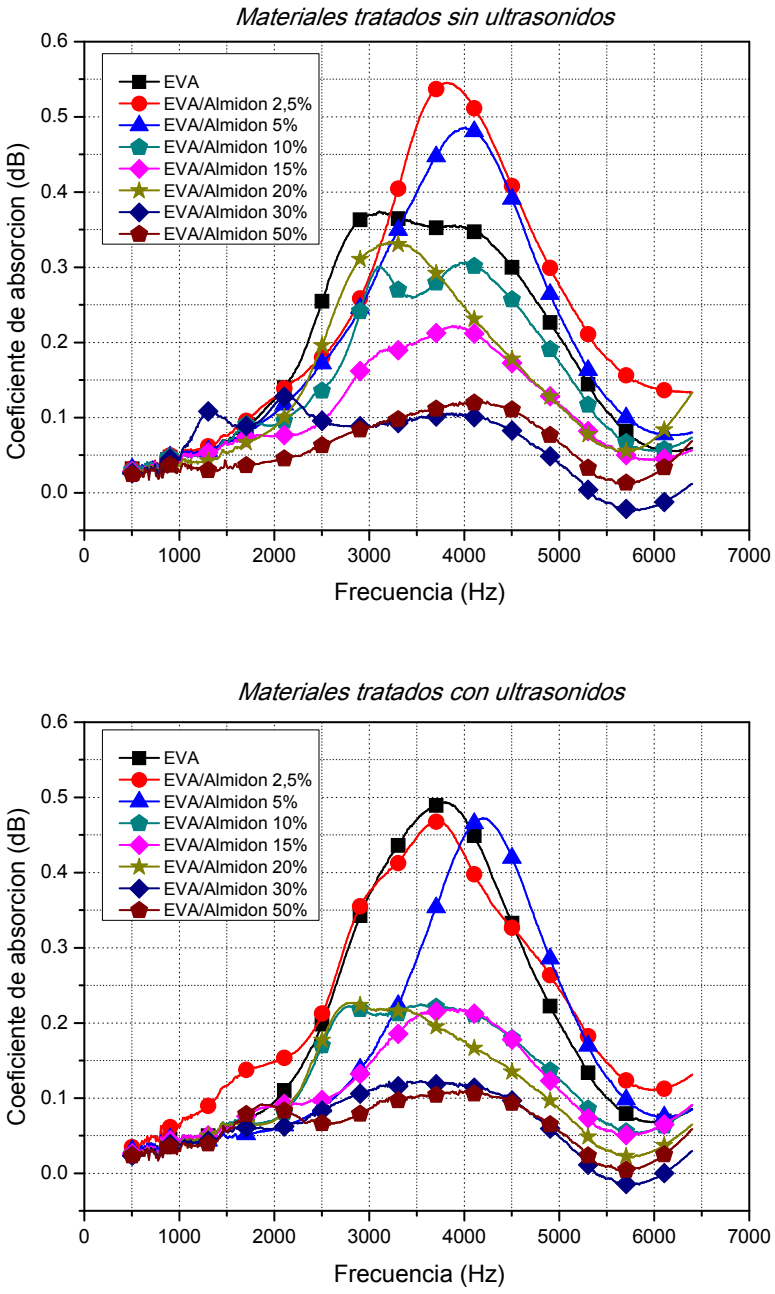


Figura 4.30. Gráficas de los coeficientes de absorción acústica de los materiales celulares con base polimérica de EVA fabricados sin ultrasonidos (arriba) y con ultrasonidos (abajo), frente a la frecuencia

Como se pude ver en los gráficos de la figura 4.30 el coeficiente de absorción comienza a aumentar a partir de los 2000 Hz hasta alcanza su máximo valor entre los 3000 y los 4500 Hz, tras lo cual el valor vuelve a descender bruscamente. Como es de esperar los materiales con mayores expansiones son los que presentan un superior coeficiente de absorción, los materiales con un 30 y 50% en peso de almidón con elevada densidad relativa, presentan los coeficientes de absorción más bajos. En los materiales celulares sin almidón se observan importantes diferencias entre el material tratado, sin tratar y el tratado con ultrasonidos, pasando de presentar dos máximos, uno en torno a los 3100 Hz con un coeficiente de 0.37 y otro en torno a 3900 Hz con coeficiente de 0.36 en el material sin tratar, y un solo y pronunciado pico en 3800 Hz con un coeficiente de 0.49. Esto es indicativo de un mayor contenido de celda abierta en la espuma que fue tratada con ultrasonidos, coincidiendo con el resultado de la medida de picnómetría.

Los materiales que presentaron un pico del coeficiente de absorción más elevado fueron los que contenían un 2.5% en peso de almidón en los cuales se obtuvo un pico de 0.55 a 3800 Hz en el material sin ultrasonidos y un pico de 0.47 a 3700 para el material con ultrasonidos; en los materiales con un 5% en peso de almidón se obtuvo un pico de 0.49 en 4000 Hz para el material sin tratamiento con ultrasonidos y un pico de 0.47 en 4200 Hz para el material tratados con ultrasonidos. Pese a que los coeficientes de absorción están siempre por debajo del material de poliuretano flexible de celda abierta, que el equipo emplea como patrón de medida el cual presenta valores entre 0.6 y 0.7 en un rango de frecuencias 3000 a 6000 Hz, los materiales obtenidos manifiestan un buena absorción acústica en el rango de frecuencias de los sonidos agudos (con un pico entre 2500 y 5000 Hz).

Las propiedades acústicas dependen de la masa de los materiales, y por ello para poder estudiar la absorción acústica eliminado el efecto de la densidad de las espumas se dividió por la densidad relativa. El resultado se muestra en los gráficos de la figura 4.31.

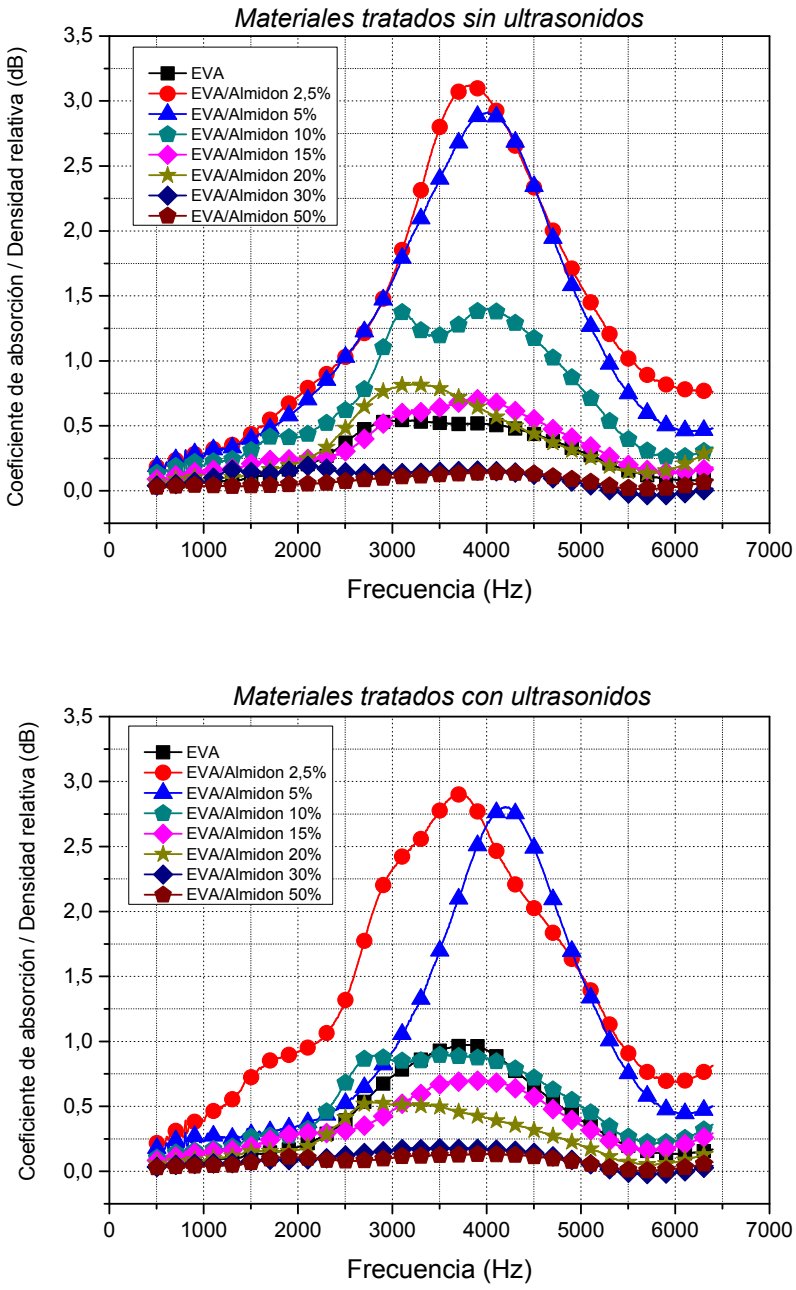


Figura 4.31. Gráficas de los coeficientes de absorción acústica entre la densidad relativa de los materiales celulares con base polimérica de EVA fabricados sin ultrasonidos (arriba) y con ultrasonidos (abajo), frente a la frecuencia

Como se puede ver en los espectros anteriores al corregir por la densidad relativa de los materiales los materiales con un 2.5 y 5% de almidón presentan resultados casi idénticos con picos mucho más intensos que el resto de formulaciones.

El material sin almidón y el material con un 10% de almidón manifiestan resultados muy similares, lo que indica que para mejorar la absorción acústica de los materiales el límite del contenido de almidón se encuentra en torno al 10%; para contenidos superiores se obtiene un efecto negativo sobre esta propiedad. El uso de ultrasonidos dio lugar a una leve disminución de la intensidad de los picos, no obstante este resultado está dentro del error de medida del equipo.

Para poder estudiar el coeficiente de absorción en todo el rango de frecuencias en las que se midió se representó en el gráfico de la figura 4.32 el valor promedio de $\alpha$ frente a las formulaciones. Los valores normalizados del coeficiente de absorción se calcularon mediante la expresión 4.11, donde $\alpha$ representa el coeficiente de absorción y $f_1$ y $f_2$ son los límites inferior y superior respectivamente, del rango de frecuencias de medida.

$$\overline{\alpha} = \frac{\int_{f_2}^{f_1} \alpha(f)df}{f_2 - f_1} \qquad (4.11)$$

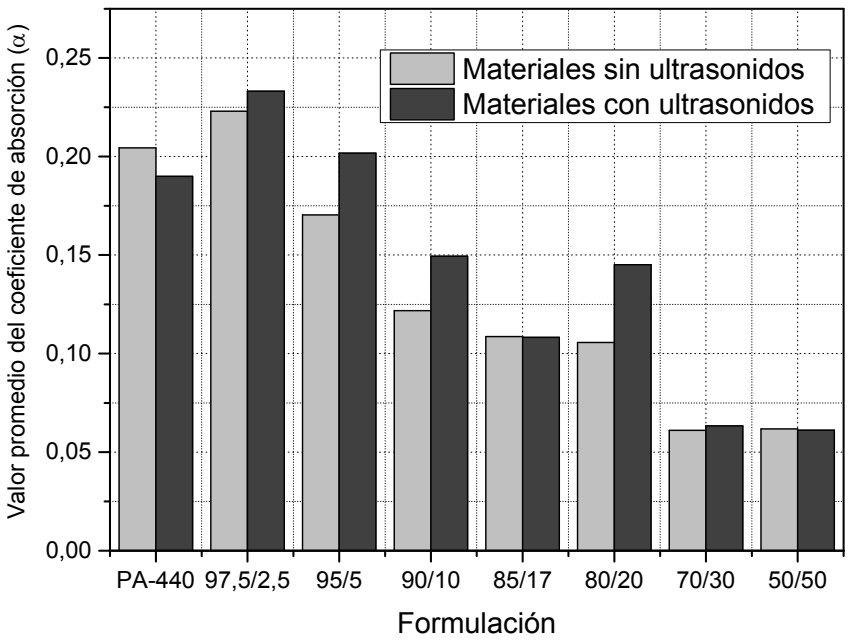


Figura 4.32. Gráfico de los valores promedio de los coeficientes de absorción frente al contenido de almidón de los materiales celulares basados en EVA

Los resultados de la gráfica anterior muestran que el promedio del coeficiente de absorción de los materiales aumenta con la adición de pequeñas cantidades de almidón y disminuye para contenidos mayores del 5%. En estos materiales además parece haber un ligero aumento del promedio del coeficiente de absorción con el uso de los ultrasonidos. A raíz de todos estos resultados podemos observar que en general el uso de pequeñas de cantidades de almidón (2.5 y 5%) genera un gran aumento de $\alpha$, en todo el rango de frecuencias. A su vez el uso de ultrasonidos principalmente en estos materiales genera una disminución de la intensidad del pico de absorción pero mejora el valor promedio de la absorción.

También se realizaron ensayos para estudiar la capacidad aislante de los materiales celulares. Esta propiedad viene dada por la pérdida por transmisión (TLn) de un material se define utilizando la ecuación 4.12. El TLn se calcula mediante la diferencia de presión sonora a ambos lados del material. Un micrófono registra la presión sonora que hay en el lado del material que da al emisor ($SPL_{\text{lado del emisor}}$) y otro micrófono recoge la presión sonora al otro la lado de la probeta ($SPL_{\text{lado del receptor}}$).

$$TLn = SPL_{lado\ del\ emisor} - SPL_{lado\ del\ receptor} \qquad (4.12)$$

El coeficiente de absorción se basa en una escala lineal mientras que los valores de TLn se basan en una escala logarítmica. Ambos coeficientes pueden ser relacionados, si definimos un coeficiente de transmisión ($\tau$) como la cantidad de sonido que pasa a través de un material, el cual se puede expresar como: $\tau$=1-$\alpha$. Mediante el cociente entre la energía de la onda sonora incidente ($W_i$) y la energía de la onda sonora transmitida ($W_T$) podemos calcular $\tau$ (ecuación 4.13).

$$\tau = \frac{W_T}{W_i} \qquad (4.13)$$

A su vez podemos relacionar TLn y $\tau$ mediante la ecuación 4.14 (7).

$$TLn = 10\ log\frac{1}{\tau} \qquad (4.14)$$

En la figura 4.33 se ilustran las gráficas que contienen los valores de las medidas de las pérdidas por transmisión en función de la frecuencia. Esta medida proporciona

información útil de los materiales acerca de su capacidad para funcionar como aislante acústico.

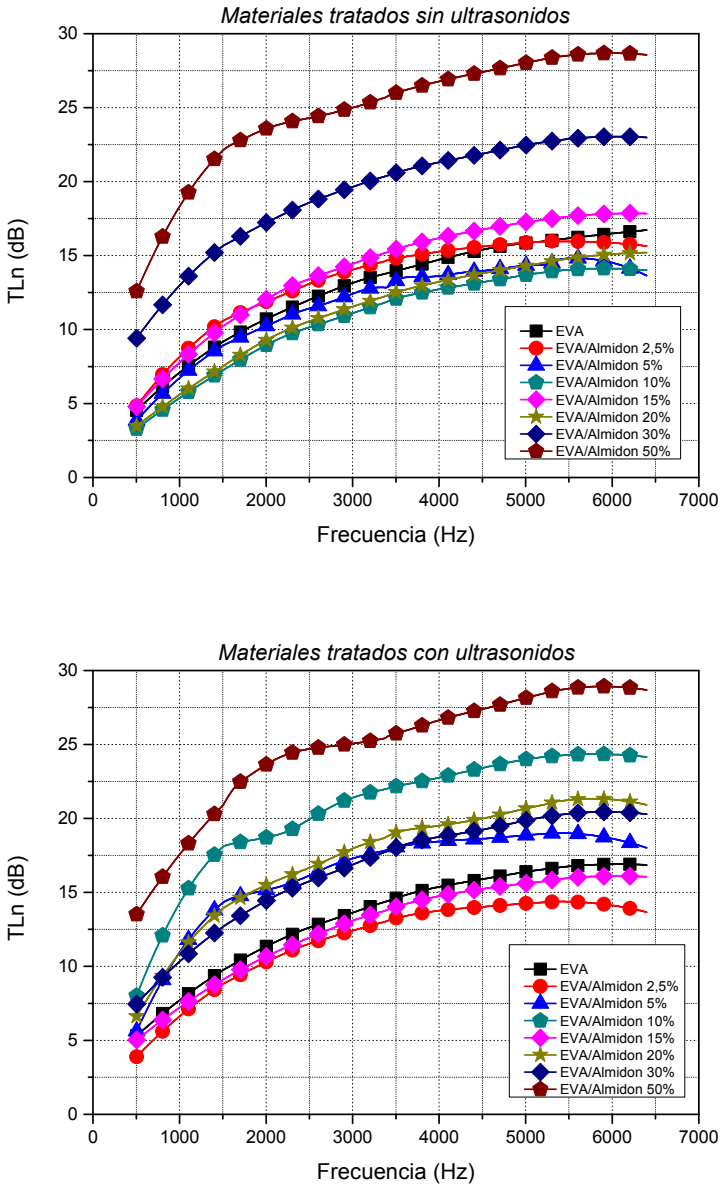


Figura 4.33. Gráficas de los coeficientes de pérdidas por transmisión acústica de los materiales celulares con base polimérica de EVA fabricados sin ultrasonidos (arriba) y con ultrasonidos (abajo), frente a la frecuencia

La regla general para el aislamiento acústico es que cuanto mayor sea la masa del aislante, mayor será su capacidad aislante, por este motivo los resultados de las

pérdidas por transmisión de los gráficos de la figura 4.34 fueron divididos por la densidad relativa; de este modo el resultado viene relativizado por la estructura celular del material.

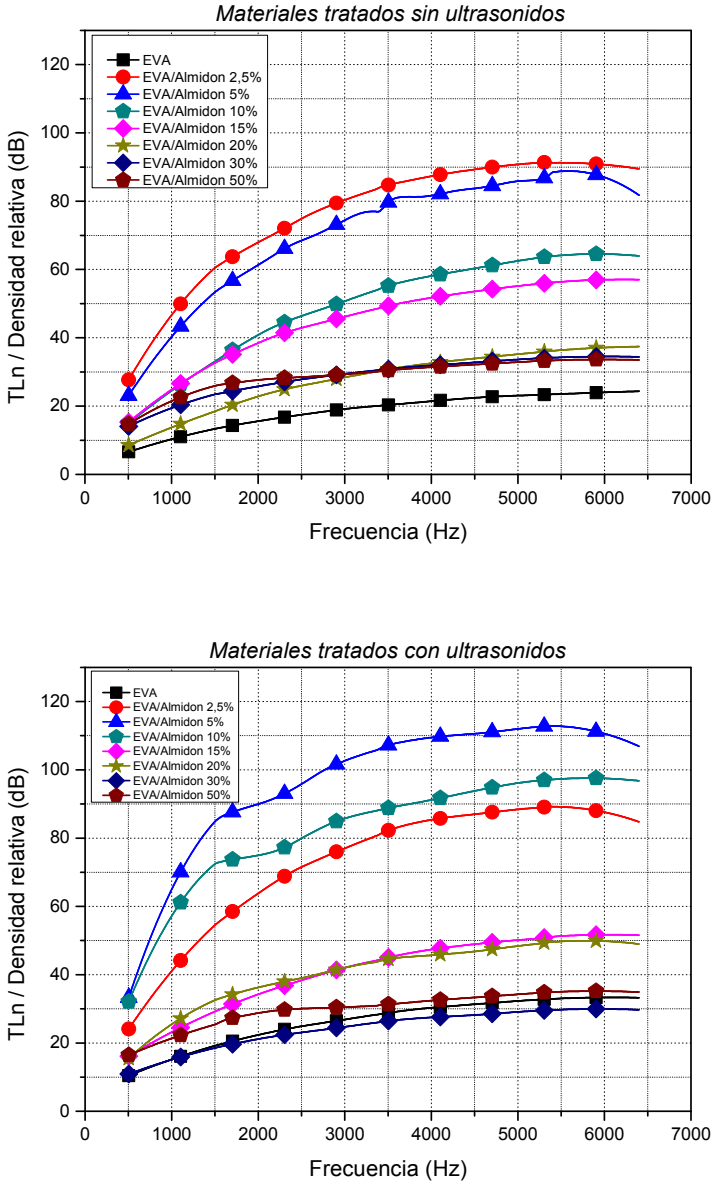


Figura 4.34. Gráficas de los coeficientes de pérdidas por transmisión acústica partido por la densidad relativa de los materiales celulares con base polimérica de EVA fabricados sin ultrasonidos (arriba) y con ultrasonidos (abajo), frente a la frecuencia

Como se puede observar el comportamiento de los materiales es muy similar al caso de la absorción acústica. Esto resultados ponen de manifiesto que la adición de almidón en cantidades por debajo del 15% en peso da lugar a mejoras en la capacidad de aislamiento acústico de estos materiales celulares. La única excepción se encuentra en el material con un 10% de almidón tratado con ultrasonidos cuya curva de TLn respecto a la frecuencia se sitúa al mismo nivel que los materiales con un 2.5 y 5% de almidón. La explicación más probable para este resultado es que en este material celular en concreto se hayan visto modificadas sus propiedades (principalmente el contenido de celda abierta) debido a problema desconocido durante el proceso de fabricación.

También se estudió el valor promedio de TLn en todo el rango de frecuencias, los cuales fueron obtenidos mediante la ecuación 4.15. En el gráfico de la figura 4.35 se representan estos valores normalizados de TLn frente al contenido de almidón.

$$\overline{TLn} = \frac{\int_{f_2}^{f_1} TLn(f)df}{f_2 - f_1} \qquad (4.15)$$

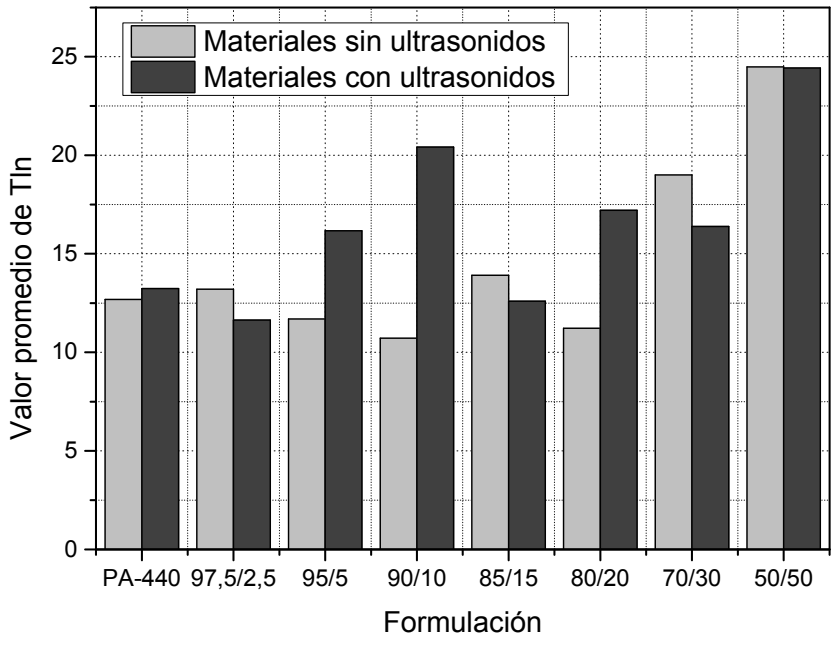


Figura 4.35. Gráfico de los valores promedio de TLn frente al contenido de almidón de los materiales celulares basados en EVA

En este último gráfico podemos ver que el valor promedio de TLn depende principalmente de la densidad del material. En aquellos materiales que se obtuvieron densidades más elevadas la masa de la probeta es mayor lo que genera el aumento del valor promedio de TLn. Una teoría que explique el elevado valor obtenido en el material tratado con ultrasonidos con un 10% de almidón podría ser una expansión menor durante la espumación. El gráfico no muestra ninguna tendencia en el valor promedio de TLn con el tratamiento de ultrasonidos.

### 4.2.3. Resumen y discusión de los resultados obtenidos en los materiales en base EVA

En esta sección hemos podido observar como los resultados alcanzados en los materiales en base EVA fueron muy cercanos a los esperados. El uso del almidón nativo como carga ha permitido, además de incrementar tasa de biodegradabilidad de la poliolefina (debido a la propia naturaleza del almidón), el usar un aditivo biocompatible, renovable, abundante y barato. El almidón nativo permite fácilmente la modificación de diversas propiedades de la matriz de EVA, tanto en el sólido como en la espuma, para adaptar el material a un amplio rango de aplicaciones.

Desde el punto de vista de los materiales sólidos es muy interesante el uso de una carga con una densidad similar a la de la matriz y muy inferior a la de otras cargas utilizadas de manera habitual, como pueden ser el talco o las arcillas. Esto permite mantener una densidad similar a la de la matriz incluso con elevados contenidos de carga. Unido a esto se encontró que incluso con elevados contenidos de carga el almidón se dispersa de manera homogénea en los materiales compuestos, sin formar aglomerados, siendo esta propiedad otra importante ventaja.

Por otro lado se observó una falta de compatibilidad entre el almidón y el EVA, relacionada con la ausencia de interacción química entre ambas fases, pese a ello y mediante la modificación del contenido de almidón se logró conseguir de manera controlada propiedades tales como el MFI y la dureza Shore, las cuales se incrementaron con el aumento del contenido de almidón.

El DSC no reveló cambios en el comportamiento térmico de la matriz por la presencia del almidón. Donde sí se obtuvieron diferencias fue en la dinámica de absorción de los materiales para un contenido de almidón del 50%.

En el caso de los materiales celulares se estudió el efecto de la presencia de almidón sobre la estructura celular. También se estudiaron los cambios en los materiales celulares producidos por el tratamiento con ultrasonidos y la posible correlación de los efectos del tratamiento con ultrasonidos y el uso de almidón. Este es el caso de la densidad de los materiales celulares donde la sinergia entre los ultrasonidos y contenidos de almidón inferiores al 10% dio lugar a una reducción de la densidad con respecto a la espuma de EVA. También se tuvieron lugar sinergias en los

cambios producidos en las estructuras celulares donde, para contenidos de almidón del 2.5 y el 5%, se redujo el tamaño de celda, se redujo la dispersión de tamaños de celda y se produjo un aumento de la densidad de celdas y de nucleación.

En cuanto a las propiedades mecánicas, el DMA mostró un aumento del módulo (E*) en las espumas con bajos contenidos de almidón respecto a la espuma de EVA y un aumento de dicho módulo por el efecto de los ultrasonidos en las espumas de EVA y EVA con 2.5 y 5% de almidón.

Finalmente se encontraron grandes mejoras en las propiedades acústicas. Bajos contenidos de almidón dieron lugar a un gran aumento del coeficiente de absorción ($\alpha$), el cual también aumentó con el uso de ultrasonidos. En el TLn al ser una propiedad que depende en mayor medida de la densidad del material (mayor coeficiente cuanto mayor es la densidad) se observaron mejoras en los materiales con un 2.5 y un 5% de almidón al dividir dicho coeficiente entre la densidad relativa.

Podemos concluir que el uso de ultrasonidos sirvió para expandir el rango de propiedades y aplicaciones de los materiales en base EVA, tanto en el material sólido como en el material celular, incorporando importantes mejoras en la mayor parte de las propiedades estudiadas. Del mismo modo el uso de ultrasonidos dio lugar a mejoras en la estructura y propiedades de los materiales celulares y potenció los efectos de la incorporación del almidón, principalmente en aquellos materiales con bajos contenidos de carga.

## 4.3. Caracterización de los materiales en base PLA

En este apartado se mostrarán con detalle los resultados del estudio realizado en los materiales desarrollados con matriz polimérica de ácido poliláctico (PLA). Dado que el PLA es un polímero bioderivado y semicristalino, y que a elevadas temperaturas en presencia de humedad se hidroliza produciendo un deterioro de sus propiedades, es importante tener en consideración que la ventana de procesado de este material es estrecha y es importante controlar cuidadosamente los parámetros durante la fabricación.

Las materias primas usadas para la fabricación de estos materiales fueron el PLA en forma de granza, el almidón nativo en forma de polvo y las nanosepiolitas también en forma de polvo; estos dos últimos fueron usados como carga para el desarrollo de los materiales compuestos. Al igual que en el apartado anterior estos materiales compuestos fueron fabricados mediante una etapa de extrusión en un extrusora de doble usillo co-rotante y una etapa de inyección en una microinyectora. La obtención de los posteriores materiales celulares se realizó por espumado mediante disolución de $CO_2$

### 4.3.1. Caracterización de las materias primas y los precursores sólidos en base PLA

Del mismo modo que se realizó para el EVA en el PLA se efectuaron ensayos para determina las propiedades de partida de las materias primas, así como una serie de pruebas para controlar posibles degradaciones y pérdida de propiedades de los materiales tras su procesado. Dado que la temperatura de fundido del PLA es cercana a los 160 ºC y que el almidón pude degradarse por encima de los 100 ºC fue necesario un control estricto de los tiempos en las etapas, de fabricación con una constate atención a evitar la absorción de humedad. La caracterización de los materiales sólidos se orientó tanto a la modificación de las propiedades del PLA por el uso de cargas como a detectar alteraciones por efecto del proceso de fabricación.

#### 4.3.1.1. Determinación de la densidad

En esta sección se muestran las densidades de los materiales compuestos sólidos con matriz polimérica de PLA. Estas medidas se emplearon como control de la homogeneidad de los materiales, también para averiguar problemas o defectos en la compactación, como pueden ser burbujas o atrapes de aire.

La densidad de estos materiales se midió en un picnómetro de gas AccuPyc II 1340 suministrado por la empresa Micrometrics. Las medidas se llevaron a cabo con una velocidad de equilibrio de 0.005 psi/min, con 10 purgas, en la cámara de 37.8480 $cm^3$ usando nitrógenos gas a una presión de medida de 19.58 psi. Dada la rigidez del PLA el uso de este equipo resultó más sencillo que en el aparatado anterior y proporcionó valores muy fiables.

Se midió la densidad de los materiales tras las extrusiones y tras el proceso de inyección de las probetas; los resultados de estas medidas se muestran en la tabla 4.11 donde se comparan con los valores de densidad teórica calculados por la regla de las mezclas. Para este cálculo teórico se usaron las siguientes densidades de cada fase: 1240 $kg/m^3$ para el PLA Ingeo™ 2003D, 1500 $kg/m^3$ del almidón en polvo Meritena® 200 y 2180 $kg/m^3$ de las sepiolitas suministradas por la empresa Tolsa.

Tras la extrusión es normal encontrar pequeñas burbujas y atrapes de aire en el interior de los pellets, por este motivo es esperable que la densidad del material extruido sea ligeramente inferior a la esperada. Como se puede ver en los resultados de la tabla, la densidad de las probetas inyectadas es prácticamente idéntica a la calculada por la regla de las mezclas mostrando la buena compactación de los materiales procesados y el hecho de que se han obtenido las cantidades correctas de cada una de las fases en los diferentes materiales compuestos.

| Material | Composición [PLA / Almidón / Sepiolitas] (% en peso) | Densidad de la granza ($kg/m^3$) | Densidad de la probetas inyectadas ($kg/m^3$) | Densidad teórica del sólido ($kg/m^3$) |
|---|---|---|---|---|
| Ingeo 2003D | 100 / 0 / 0 | 1246.9 | 1235.3 | 1240 |
| Ingeo 2003 / Meritena 200 | 90 / 10 / 0 | 1248.4 | 1254.8 | 1261.9 |
| Ingeo 2003 / Meritena 200 | 80 / 20 / 0 | 1254.3 | 1294.3 | 1284.5 |
| Ingeo 2003 / Meritena 200 | 70 / 30 / 0 | 1283.4 | 1308.8 | 1308 |
| Ingeo 2003 / Meritena 200 / Sepiolitas Tolsa | 89 /10 / 1 | 1255.5 | 1285.8 | 1267.4 |
| Ingeo 2003 / Meritena 200 / Sepiolitas Tolsa | 79 / 20 /1 | 1268.7 | 1291.9 | 1290.3 |

Tabla 4.11. Densidades de los materiales sólidos basados en PLA

### 4.3.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

De manera análoga a como se realizó el estudio para los materiales basados en EVA, las materias primas y los precursores sólidos se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido empleando el mismo equipo y la misma técnica. De esta manera se analizó el tamaño de las partículas de los refuerzos utilizados, se observó la interfase entre la carga y la matriz polimérica para valorar el grado de compatibilización. Del mismo modo se pudo obtener alguna noción del grado de dispersión de la carga dentro de la matriz.

La microscopia electrónica de barrido no permitió el estudio de las sepiolitas, ya que al tener estas un tamaño en el rango de los nanómetros la resolución de nuestro microscopio resultó insuficiente para observarlas. Se realizaron imágenes para caracterizar esta materia prima mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un microscopio JEOL modelo JEM-1011 HR de la Unidad de Microscopía Avanzada del Parque Científico de la Universidad de Valladolid. En la figura 4.36 se muestra una imagen de TEM de las sepiolitas sin modificar de Tolsa y una imagen de SEM del almidón nativo Meritena® 200. Se pude observar que las sepiolitas son nanopartículas con forma acicular en un rango de longitudes entre 1 y 2 μm de longitud y con 20 a 30 nm de diámetro. El almidón nativo utilizado se presenta en forma de gránulos pseudoesféricos con una superficie suave, en un rango de tamaños entre 5 y 40 μm.

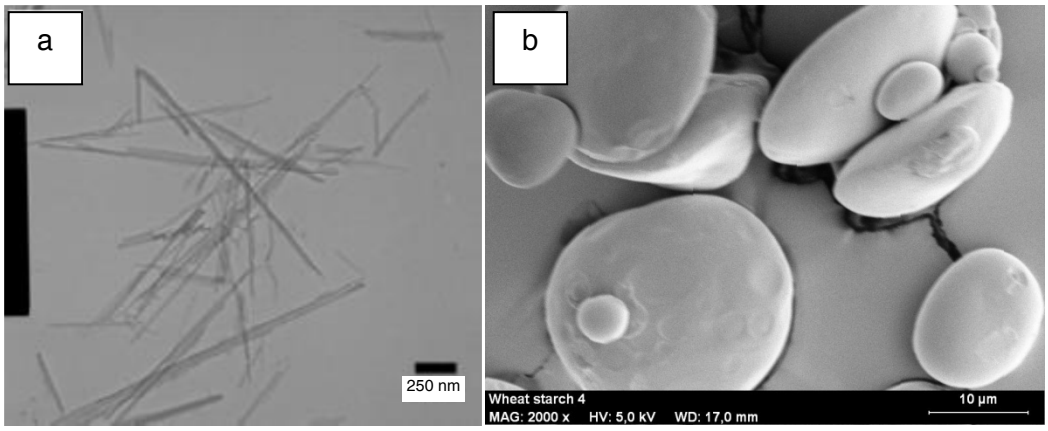


Figura 4.36. (a) Imagen de TEM de las nanosepiolitas de Tolsa, (b) imagen de SEM del almidón nativo Meritena® 200

Los materiales sólidos inyectados se prepararon para ser estudiados mediante SEM mediante fractura en frío, enfriándolas en un baño de nitrógeno líquido. En la figura

4.37 se muestran las micrografías de SEM de las fracturas de las formulaciones a varios aumentos. En ellas se distinguen claramente la fase polimérica de PLA y la fase de la carga orgánica formada por los gránulos de almidón nativo.

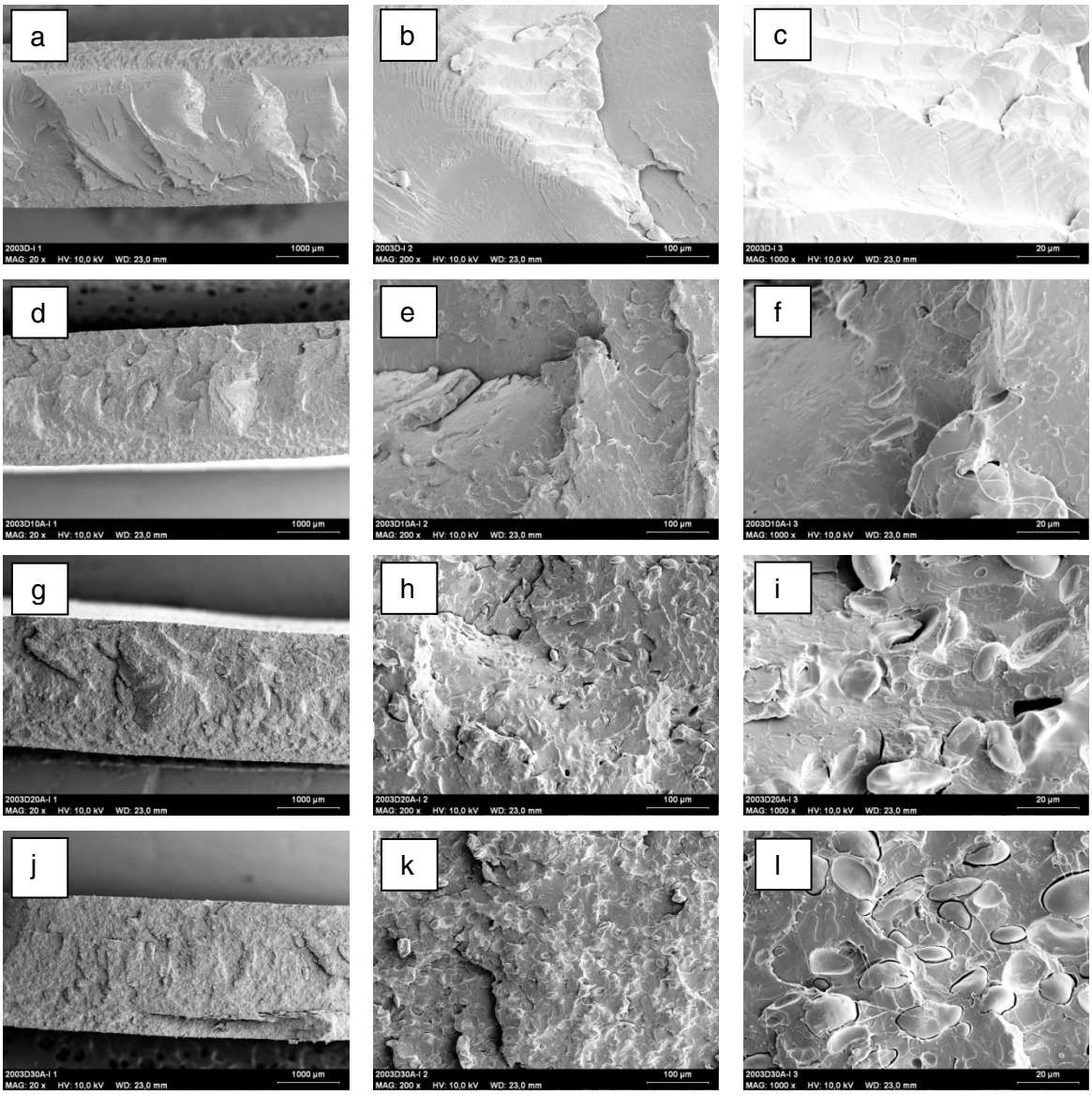


Figura 4.37. Micrografías SEM de los materiales inyectados: (imágenes a-c) PLA sin almidón, (imágenes d-f) con 10% en peso de almidón, (imágenes g-i) con 20% en peso de almidón y (imágenes j-l) con 30% en peso de almidón

Las micrografías (a), (d), (g) y (j) de la figura 4.37 fueron tomadas a 20 aumentos, las (b), (e), (h) y (k) a 200 aumento y las (c), (f), (i) y (l) a 1000 aumentos. En la micrografía con 20x se puede observar que existe una buena dispersión del almidón,

por otro lado en las imágenes con 1000 aumentos es donde podemos observar que existe una pobre unión entre las fases de PLA y almidón, entre las partículas y la matriz aparecen numerosos huecos y en muchas zonas donde podemos observar que durante la fractura algunos de los gránulos de almidón se han desprendido del material, esto indica que no hay compatibilidad química entre ambas fases. Este mismo resultado también fue observado por Park e Im (2000) (8) asociando esta circunstancia a la mala adhesión interfacial de los componentes de las muestras.

En la figura 4.38 se muestran las micrografías de las fracturas de los materiales con matriz polimérica de PLA y carga de almidón y sepiolitas.

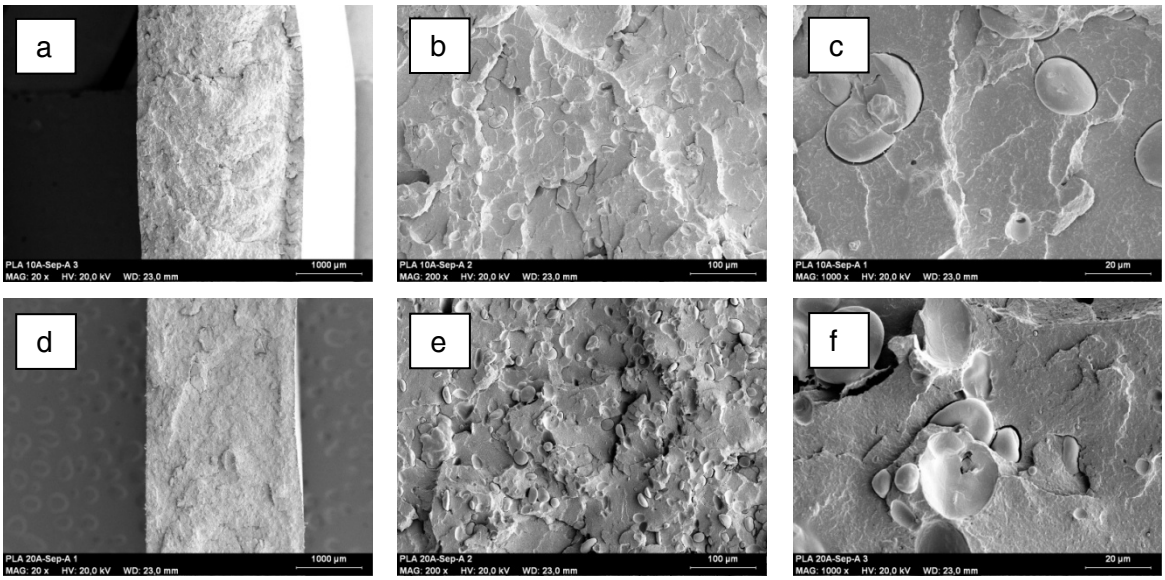


Figura 4.38. Micrografías SEM de los materiales inyectados: (imágenes a-c) PLA con 10% en peso de almidón y 1% en peso de sepiolitas, (imágenes d-f) con 20% en peso de almidón y 1% en peso de sepiolitas

Estas imágenes se tomaron de manera análoga a las de la figura 4.37 y pese a la presencia de nanosepiolitas la resolución de nuestro microscopio no permite observarlas. Por otro lado no se apreciaron cambios en los materiales sólidos respecto a las formulaciones análogas sin sepiolitas.

### 4.3.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los ensayos de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en los materiales con matriz polimérica de PLA se realizaron en el mismo equipo y mediante los mismos procedimientos que se expusieron en el apartado 4.2.1.3 para los materiales con matriz de EVA.

El objetivo de estos ensayos fue intentar observar las posibles interacciones químicas entre el PLA y las cargas, para ello, se realizaron medidas esprectroscópicas en el rango IR para cada uno de los componentes por separado con el fin de identificar los picos característicos de cada material (figuras 4.39, 4.40 y 4.41).

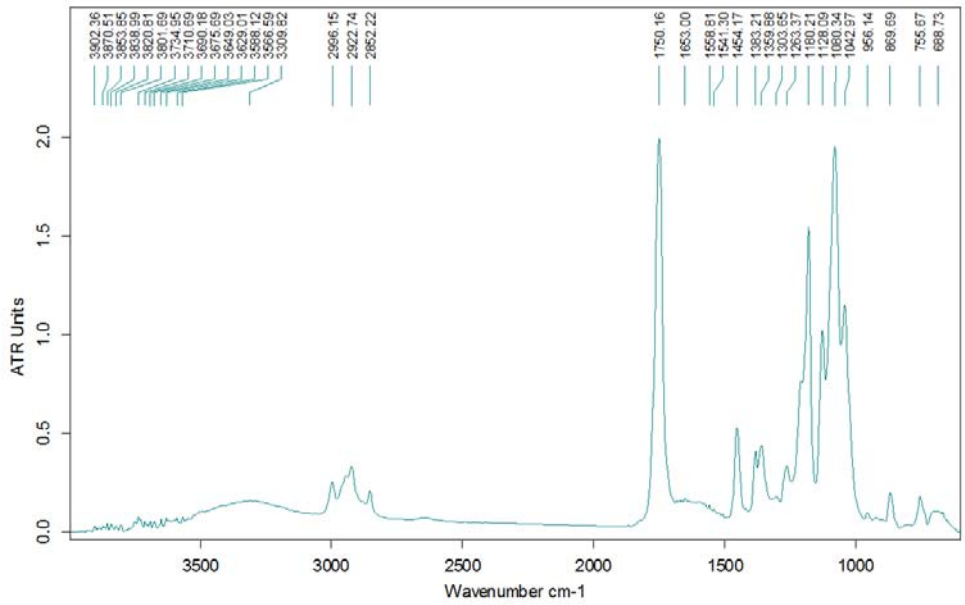


Figura 4.39. FTIR del PLA Ingeo™ 2003D

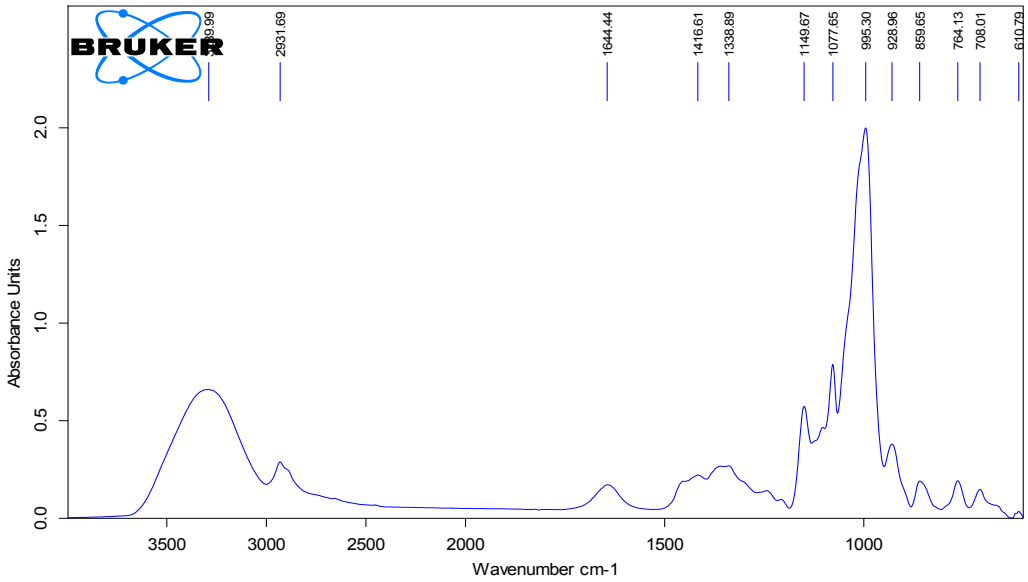


Figura 4.40. FTIR del Almidón Meritena® 200

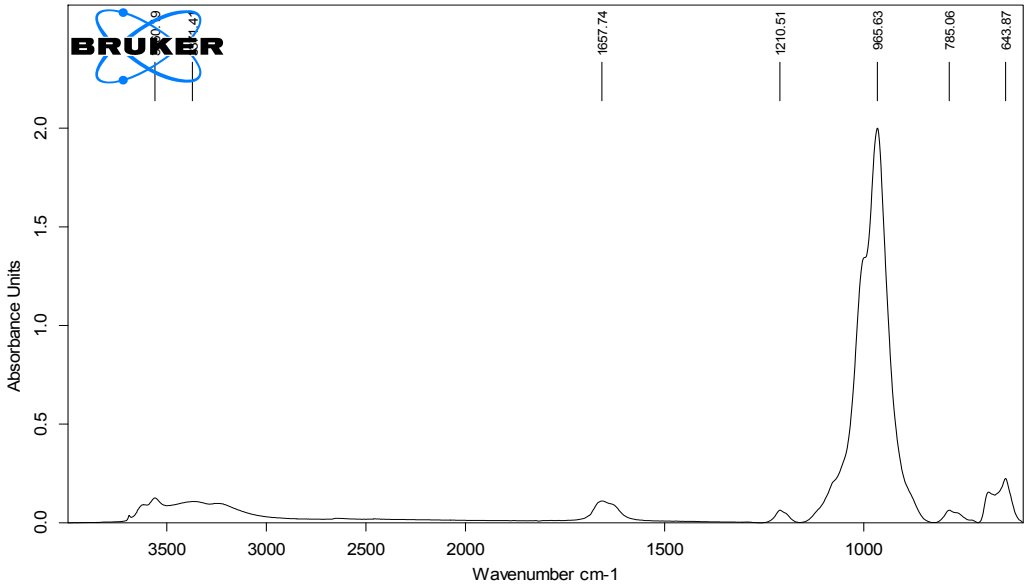


Figura 4.41. FTIR de las sepiolitas de Tolsa

Como podemos ver el pico característico de las sepiolitas se encuentra en 966 $cm^{-1}$, banda correspondiente a la vibración de tensión de los silicatos (Si-O-Si), muy cercano a picos de elevada intensidad que encontramos en el almidón nativo (995 $cm^{-1}$) correspondiente a la banda de tensión del enlace C-O, y el PLA que presenta tres picos intensos a 1128, 1080 y 1042 $cm^{-1}$; los dos primeros corresponden a la banda tensión

del enlace C-O y el último a la banda de flexión del grupo OH. En las figura 4.42 y 4.43 se muestran los gráficos de espectros de los materiales con un 20% en peso de almidón, y un 20% de almidón y un 1% de sepiolitas respectivamente.

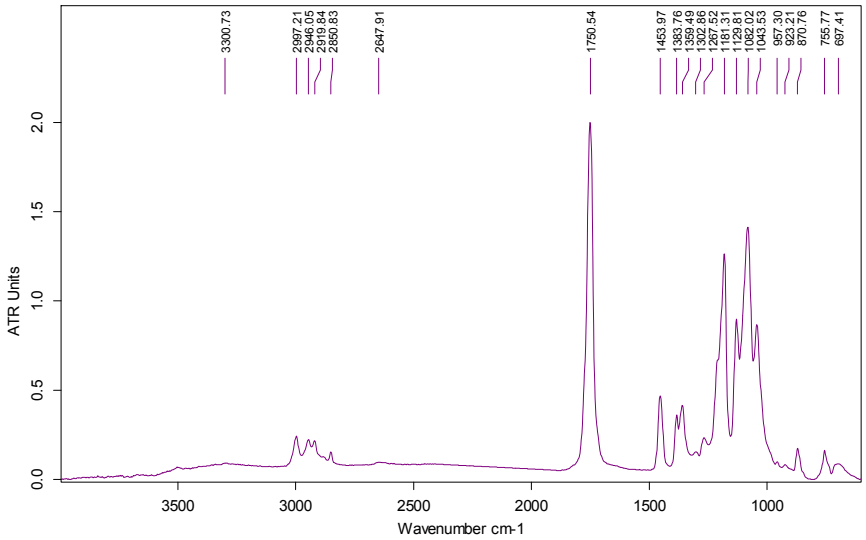


Figura 4.42. Espectroscopía infrarroja del PLA con un 20% en peso de almidón

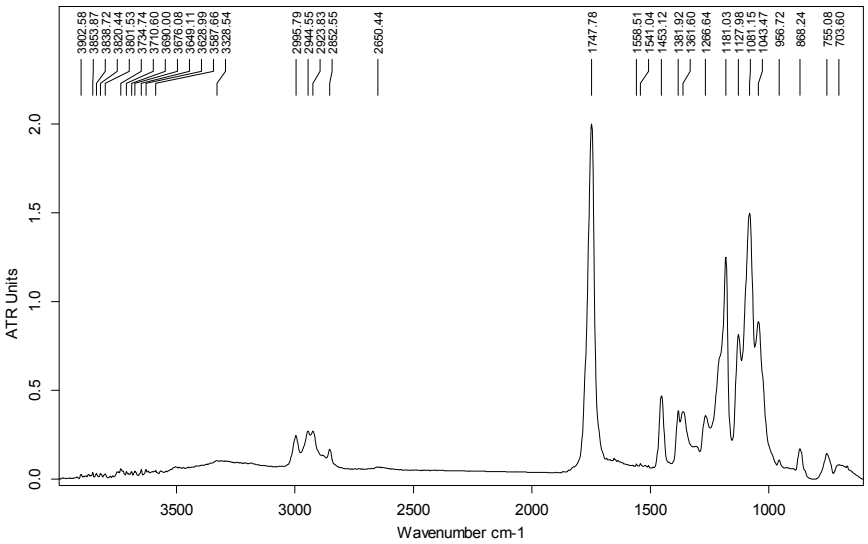


Figura 4.43. Espectroscopía infrarroja del PLA con un 20% en peso de almidón y un 1% en peso de sepiolitas

El hecho de que las bandas características de las fases queden superpuestas unido al bajo contenido de sepiolitas de los materiales hace imposible detectar su presencia y a su vez impide distinguir las bandas del almidón de las del PLA.

Pese al elevado contenido de almidón de estos materiales no se aprecian diferencias en estos espectros y el espectro del PLA sin aditivos. Consecuentemente tampoco se observan diferencias por las presencia de sepiolitas en el material. Por otro lado la similitud de estos espectros con el de la matriz polimérica pura, sin la desaparición de picos ni una reducción de su intensidad relativa, ni tampoco el desplazamiento de la posición del pico, una vez más puede ser indicativo de que no hay interacción entre las fases.

#### 4.3.1.4. Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido nos permite cuantificar diversas propiedades térmicas de los materiales. El PLA es un polímero semicristalino con importantes transiciones térmicas (temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización y temperatura de fusión) en un rango de temperaturas entre 50 y 160 ºC aproximadamente, esto hace que el estudio mediante esta técnica sea de gran importancia en los materiales con matriz polimérica de PLA.

Los ensayos se llevaron a cabo en un equipo DSC 822$^e$ del fabricante Mettler Toledo, calibrado con indio, zinc y plomo. Para realizar el ensayo se emplearon muestras de material de 10.0 ± 0.5 mg sobre las que se aplicó el programa de temperaturas que se muestra en la tabla 4.12 en el cual la isoterma implica el borrado de la historia térmica de los materiales

| Ciclos | Intervalos de temperatura (ºC) | Velocidad de calentamiento (ºC/min) | Atmósfera |
|---|---|---|---|
| Calentamiento | -40 a 250 | 10 | $N_2$ |
| Isoterma | 250 | (3 min) | $N_2$ |
| Enfriamiento | 250 a -40 | 20 | $N_2$ |
| Calentamiento | -40 a 250 | 10 | $N_2$ |

Tabla 4.12 Programa de temperaturas de los ensayos de DSC en los materiales con matriz de PLA

En la figura 4.44 se muestra un ejemplo de un programa completo de DSC realizado para el PLA Ingeo™ 2003D tal y como se recibe de fábrica (para evitar problemas por altas temperaturas en el transporte, la granza se encuentra con un elevado grado de cristalinidad).

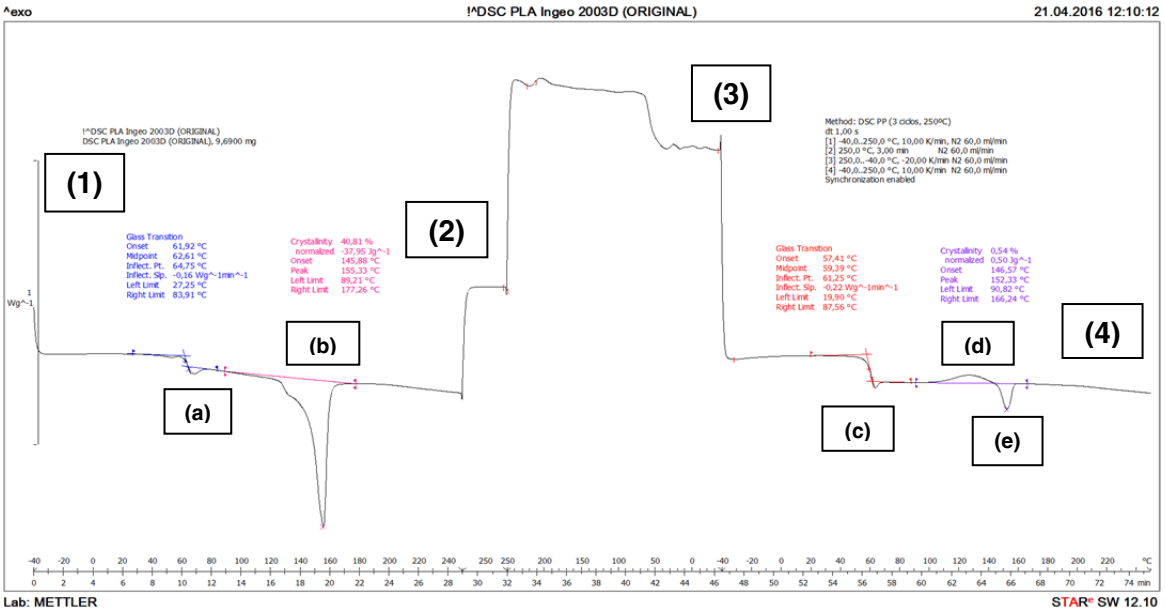


Figura 4.44. Programa completo de DSC del PLA Ingeo™ 2003

Como se puede ver en la figura anterior existen tres zonas bien diferenciadas. La primera de (*1*) a (*2*) que corresponde al primer calentamiento del material, la segunda entre (*2*) y (*3*) es donde tiene lugar un proceso isotérmico y en donde se produce el borrado de la historia térmica del polímero. El punto (*3*) corresponde con un brusco enfriamiento para que a continuación, en la tercera zona, la cual está comprendida entre (*3*) y (*4*) se produzca el segundo calentamiento. Los puntos marcados como (*a*) y (*c*) corresponden a la transición vítrea del polímero, mientras que (*b*) y (*e*) se asocian a los picos de fusión del material, los mínimos de estos picos indican la temperatura de fusión de la fase cristalina del polímero. La primera zona de calentamiento no produce pico de cristalización (indicando que el material posee la máxima cristalinidad posible), en la segunda zona de calentamiento, designado como (*d*) se pude ver el pico de cristalización, el máximo de este pico se encuentra en la temperatura de cristalización y la diferencia entre las áreas que comprenden el pico de fusión y el de cristalización con la línea base de la curva nos da el valor de la cristalinidad del material. En este caso particular se ve como el polímero pasa de encontrase en su máximo porcentaje de cristalinidad (en torno al 41% de fase cristalina) antes del primer calentamiento, a un estado casi amorfo (0.5% de fase cristalina) tras el borrado de la historia térmica con la asociada a la etapa isoterma.

En la figura 4.45 se muestran los gráficos de DSC para la granza original del PLA de Ingeo™ 2003D. Estos gráficos son ampliaciones de las zonas del primer y segundo calentamiento de la figura 4.44. En esta nueva figura se muestran dos gráficos: el superior muestra el estado inicial del polímero, mientras que en gráfico inferior corresponde al comportamiento del material una vez se ha borrado la historia térmica del polímero mediante la isoterma a 250 ºC.

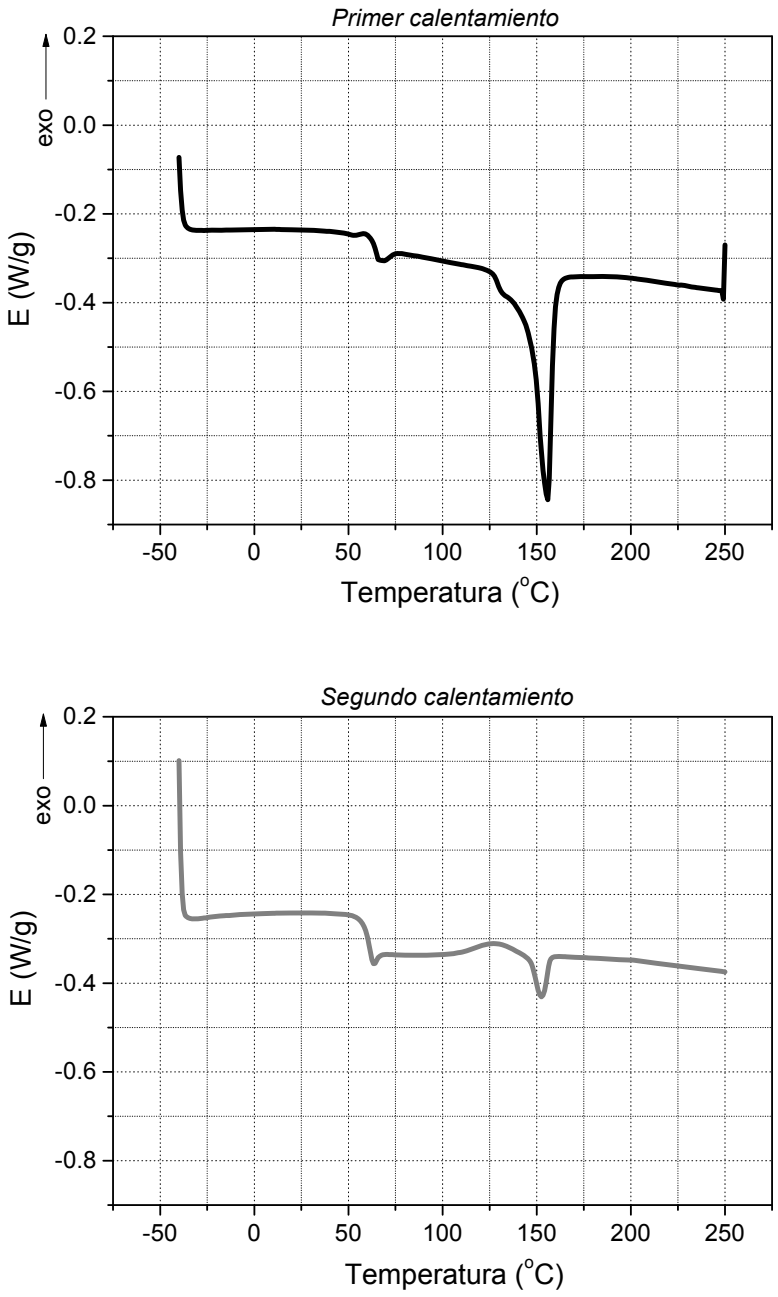


Figura 4.45. Gráficos del ensayo de DSC de la granza sin procesar de PLA Ingeo™ 2003D del primer calentamiento (arriba) y del segundo calentamiento (superior)

Como ya se ha comentado, el PLA al ser semicristalino se suele transportar lo más cristalizado posible; esto evita el reblandecimiento de los pellets y la degradación del material. Por este motivo en el gráfico superior de la figura 4.45 podemos observar además de la característica curva de transición vítrea con una pequeña relajación

entálpica a 61.92 ºC, un marcado pico de fusión a 155.33 ºC. El cálculo de la cristalinidad mostró un 40.81%, el máximo porcentaje de cristalinidad alcanzable en este grado comercial.

En ambos ciclos de calentamiento la temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión del PLA 2003D no sufren apenas variación manteniéndose la primera en torno a los 60 ºC y la segunda rondando a los 153 ºC. Sin embargo es significativo la aparición del pico de cristalización a 127 ºC y la cristalinidad del material de un 0.54%. La isoterma a 250 ºC ha fundido la totalidad de la fase cristalina del polímero y el rápido enfriamiento a 20 ºC/min ha evitado la recristalización generando que el polímero obtenido sea completamente amorfo.

En las figuras 4.46 y 4.47 se muestran las gráficas del primer ciclo de calentamiento del ensayo de DSC del PLA puro y con un 10 y un 30% en peso de almidón.

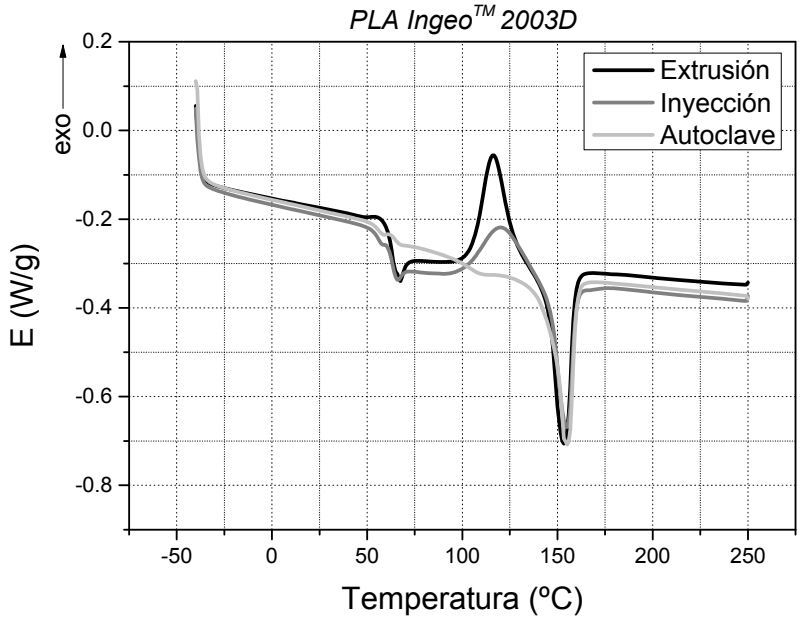


Figura 4.46. Gráficos de DSC del PLA Ingeo™ 2003D en cada etapa del procesado

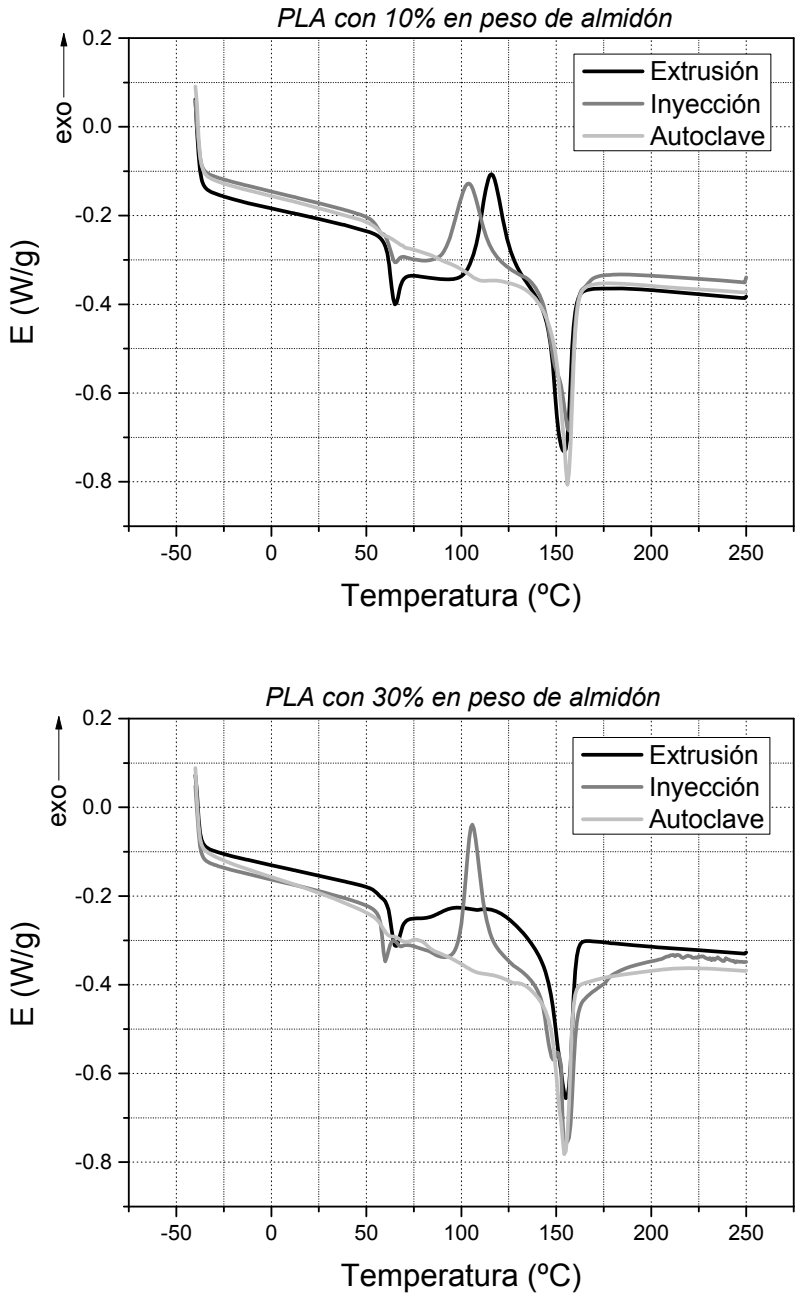


Figura 4.47. Gráficos de DSC del PLA con 10 y 30 % en peso de almidón en cada etapa del procesado

En primer lugar podemos ver cómo tanto en la figura 4.46 como en la 4.47 los materiales presentan una baja cristalinidad tras los procesos de extrusión, con unos marcados picos exotérmicos de cristalización; esto se debe al rápido enfriamiento del material desde su estado fundido, lo que impide la formación de la fase cristalina dando

lugar a un material casi por completo amorfo. De manera parecida ocurre con el proceso de inyección aunque el material se enfría con mayor lentitud y, como ya se vio en la tabla 4.15, se produce un aumento de la cristalinidad en los materiales con almidón. En el material con un 30% en peso de almidón el pico de cristalización se atenúa de manera muy notable quedando convertido en un hombro.

Tras la disolución del $CO_2$ la cristalinidad aumenta radicalmente, en todos los materiales el pico de cristalización desaparece indicando que se ha alcanzado la máxima cristalinidad posible. Otra consecuencia visible es la atenuación de la curva de la transición vítrea. Pese a que la temperatura de transición vítrea del material no se desplace la reducción del porcentaje de fase amorfa en el polímero modifica enormemente las propiedades macroscópicas del material. A priori el aumento de cristalinidad rigidiza el material y genera problemas para alcanzar bajas densidades en el proceso de espumado, sin embargo también aumenta la estabilidad del material frente a la temperatura, evitando que se deforme y se reblandezca a temperaturas por encima de su temperatura de transición vítrea.

Queda muy claro por lo tanto que el efecto más notable de los observados es el efecto nucleante en la cristalinidad por parte del almidón; la presencia de almidón nativo facilita la cristalización del PLA. Este efecto se ha estudiado ya en la literatura con otros agentes nucleantes más comunes como el talco (9) o las nanoarcillas (10), obteniendo resultados similares. El aumento de la cristalinidad mediante el uso de un agente nucleante es un resultado de gran importancia en un polímero como el PLA ya que la cristalinidad obtenida en el material es determinante sobre la estabilidad dimensional del materia con la temperatura, las propiedades barrera o las propiedades mecánicas entre otras (9–11).

En la tabla 4.13 se presentan los resultados obtenidos con el primer ciclo de calentamiento los ensayos de DSC de porcentaje de cristalinidad ($X_c$), temperatura de transición vítrea (Tg), temperatura de fusión (Tm) en cada una de las etapas de procesado de cada una de las formulaciones con almidón. Para el cálculo de la cristalinidad se empleó el valor de la entalpía de fusión del PLA estimado para un enantiómero puro con un 100% de cristalinidad ($\Delta H^o m$) de 93 J/g (12); el resultado se obtuvo considerando la diferencia entre el área del pico de fusión (155 ºC) y el de cristalización (125 ºC).

| Formulación | Etapa de procesado | Tg (ºC) | Tm (ºC) | Xc (%)[5] |
|---|---|---|---|---|
| PLA | Extrusión | 60.40 | 152.19 | 2.95 |
| | Inyección | 61.62 | 154.38 | 2.04 |
| | Autoclave | 57.27 | 154.68 | 27.23 |
| PLA con 10% de Almidón | Extrusión | 61.21 | 153.82 | 3.48 |
| | Inyección | 61.25 | 156.25 | 12.72 |
| | Autoclave | 57.94 | 155.48 | 31.96 |
| PLA con 20% de Almidón | Extrusión | 60.60 | 152.68 | 18.80 |
| | Inyección | 57.90 | 155.11 | 23.56 |
| | Autoclave | 66.55 | 155.23 | 35.80 |
| PLA con 30% de Almidón | Extrusión | 60.96 | 155.02 | 11.00 |
| | Inyección | 57.44 | 153.45 | 43.23 |
| | Autoclave | 57.31 | 154.25 | 34.91 |

Tabla 4.13. Resultados de los ensayos de DSC en los materiales sólidos con matriz de PLA y carga de almidón nativo

[5] La cristalinidad fue corregida con el porcentaje en peso del polímero PLA Ingeo™ 2003D presente en cada material.

En la tabla 4.14 se recogen los resultados de los ensayos DSC de los materiales con un 1% en peso de sepiolitas. Estos valores no presentan cambios en la temperatura de transición vítrea ni en la temperatura de fusión de los materiales compuestos, tampoco parece observarse ninguna tendencia en la variación de la cristalinidad por la presencia de las sepiolitas.

| Formulación | Etapa de procesado | Tg (ºC) | Tm (ºC) | Xc (%)[6] |
|---|---|---|---|---|
| PLA con 10% de Almidón y 1% de sepiolitas | Extrusión | 61.22 | 152.39 | 7.27 |
| | Inyección | 61.63 | 156.33 | 9.05 |
| PLA con 20% de Almidón y 1% de sepiolitas | Extrusión | 60.79 | 152.34 | 4.97 |
| | Inyección | 60.17 | 156.84 | 11.32 |

Tabla 4.14. Resultados de los ensayos de DSC en los materiales sólidos con matriz de PLA y carga de almidón nativo y sepiolitas

Para ilustrar mejor los resultados recogidos en las tablas anteriores, en los gráficos de las figuras 4.48, 4.49 y 4.50 se representan los valores de la temperatura de transición vítrea, la temperatura de fusión y la cristalinidad respectivamente en función del contenido de carga y de la etapa de procesado.

[6] La cristalinidad fue corregida con el porcentaje en peso del polímero PLA Ingeo™ 2003D presente en cada material.

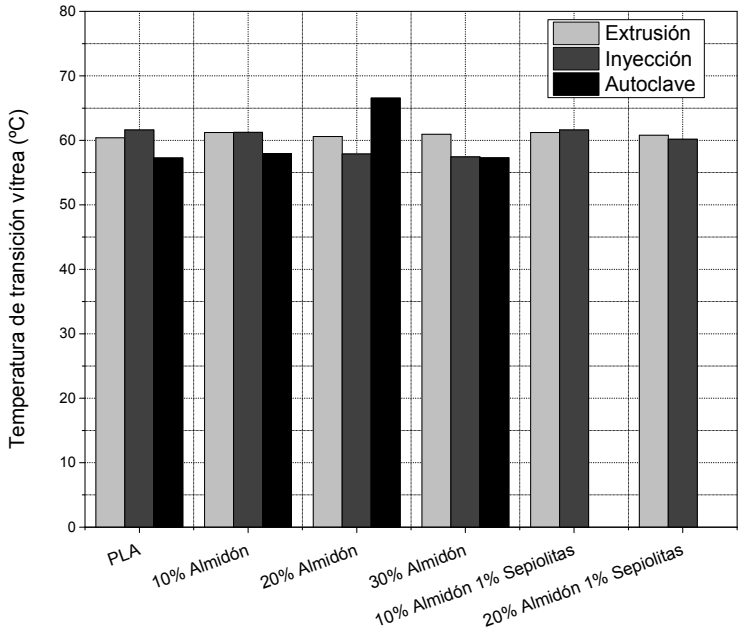


Figura 4.48. Temperatura de transición vítrea en función de la carga y de la etapa de procesado

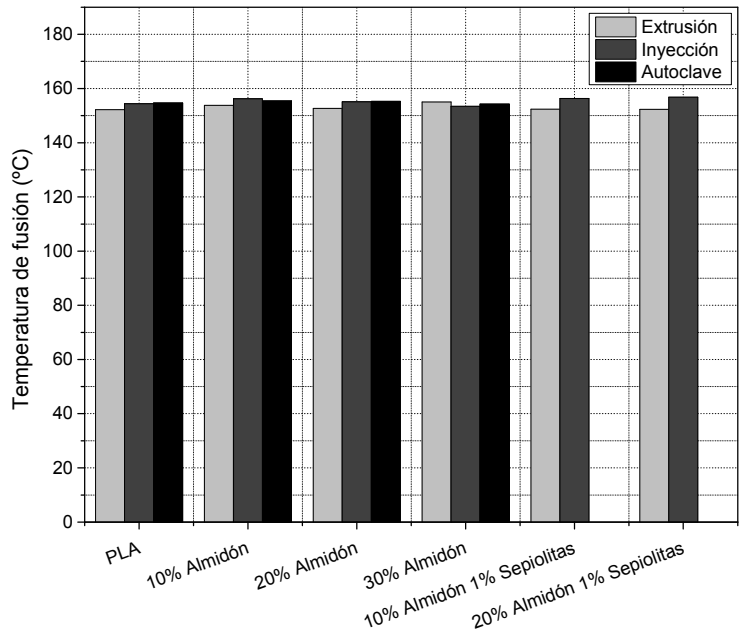


Figura 4.49. Temperatura de fusión en función de la carga y de la etapa de procesado

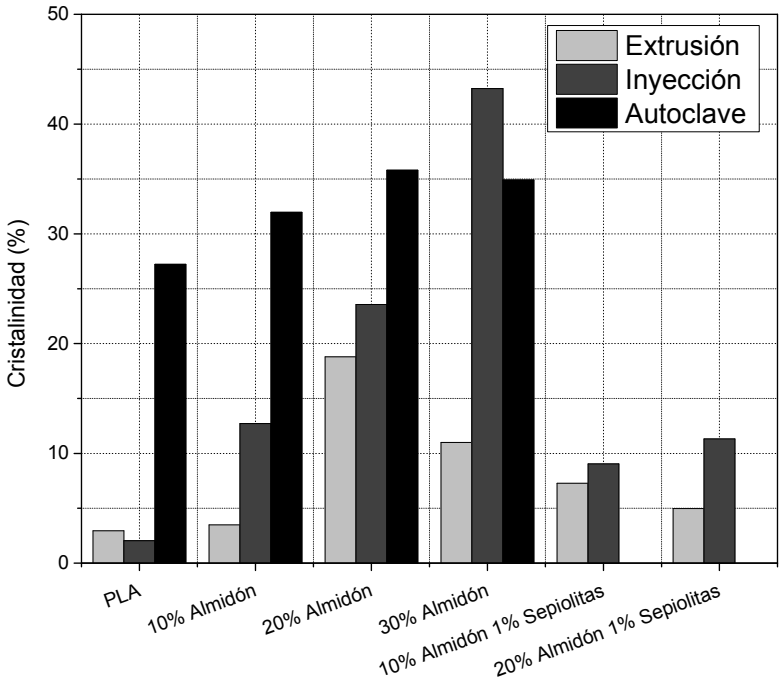


Figura 4.50. Cristalinidad en función de la carga y de la etapa de procesado

Como era esperable no se aprecian cambios en la temperatura de transición vítrea, ni en la temperatura de fusión. De modo que ni la presencia de almidón, ni los cambios derivados del procesado del material han modificado los promedios de los valores de Tg y Tm, 60.66 ± 1.72 ºC y 154.94 ± 0.96 ºC respectivamente. No así en la cristalinidad donde podemos apreciar un claro efecto del almidón. La cristalinidad de los materiales aumenta cuanto mayor es la cantidad de almidón. Se puede apreciar también que el tratamiento térmico que sufren los materiales con almidón durante la inyección, genera un considerable aumento de la cristalinidad respecto a la granza extruida. En esta tabla también se recogen una serie de ensayos realizados sobre los materiales sólidos tras realizarse la disolución de $CO_2$ en el material dentro del autoclave. Estos materiales recibieron el mismo tratamiento (descrito en el apartado 3.3.1.2) de la misma manera que los destinados para fabricar espumas (disolución del $CO_2$ durante 24 horas a 40 ºC y 8 MPa), pero tras retirarlos del autoclave se sometieron a una desorción durante 48 horas para eliminar el $CO_2$ disuelto no activo (para asegurar la total eliminación del $CO_2$ las probetas se pesaron después de la desorción comprobando que habían recuperado su masa inicial).

Es un hecho estudiado que la disolución de $CO_2$ genera el aumento de la cristalinidad del PLA (13,14) y los resultados experimentales lo demuestran. Esta propiedad ha de ser tenida en cuenta ya que este aumento de la cristalinidad afecta a la capacidad de espumar el material de manera crítica, como veremos más adelante.

#### 4.3.1.5. Solubilidad de $CO_2$ y determinación del coeficiente de difusión

Siguiendo un método similar al empleado en los materiales con matriz de EVA, en los materiales con matriz de PLA se empleó $CO_2$ como agente espumante físico, pero a diferencia del EVA donde el $CO_2$ se empleó en condiciones subcríticas, en el PLA el $CO_2$ se disolvió en condiciones supercríticas. Como ya se indicó en el capítulo 3, las condiciones bajo las que se produjo la disolución del $CO_2$ en el polímero fueron 8 MPa a 40 ºC durante 24 horas (el punto crítico del $CO_2$ se sitúa por encima de los 7.38 MPa de presión y los 30.95 ºC de temperatura). Estas condiciones se eligieron por permitirnos trabajar con $CO_2$ supercrítico en condiciones de seguridad del autoclave utilizado.

Para determinar el tiempo de disolución en el autoclave se realizaron ensayos preliminares realizando experimentos con diferentes tiempos de saturación. En la figura 4.51 se muestra un gráfico con el tanto por ciento en masa de $CO_2$ absorbido por cada material en función del tiempo.

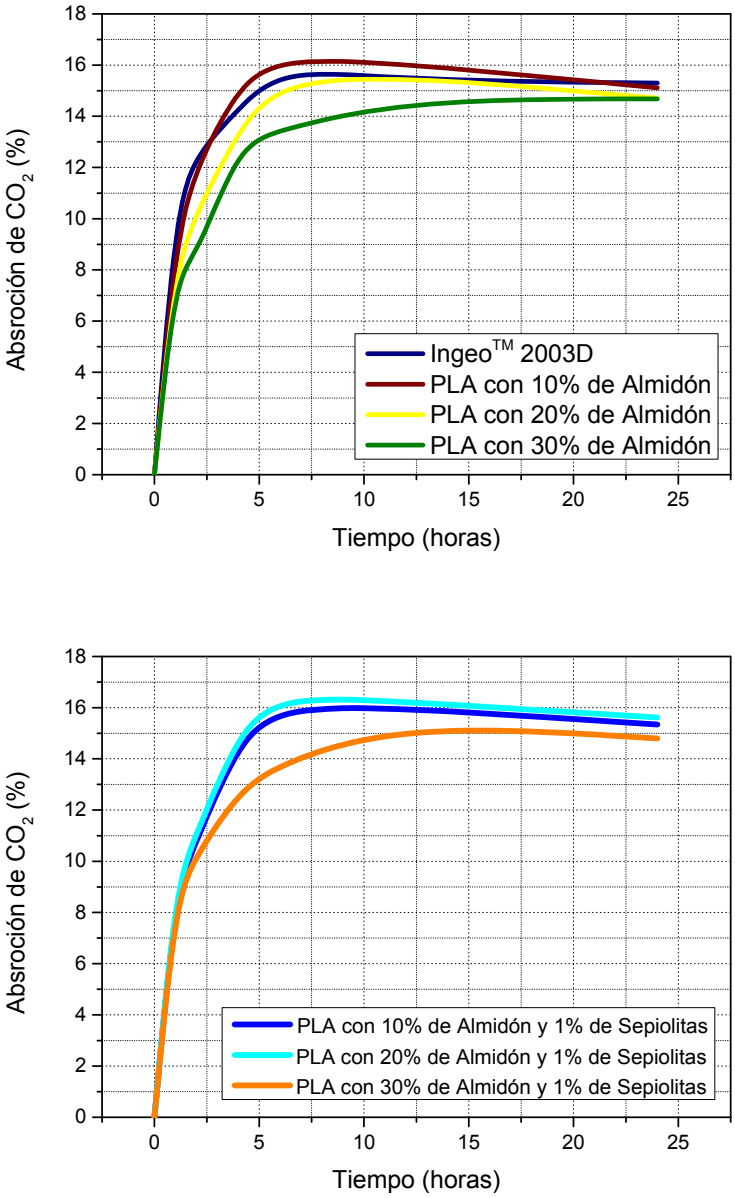


Figura 4.51. Absorción de $CO_2$ en los materiales con matriz de PLA en función de los diferentes tiempos de saturación a 40 ºC de temperatura y 8 MPa de presión

Se pude ver que la cantidad de $CO_2$ disuelta tras 24 horas es similar en todos los materiales estudiados. Por otro lado, la presencia de almidón, en especial con altos contenidos de carga, parece ralentizar la absorción del gas. Esto unido a los cambios generados en la cristalinidad de la matriz por la presencia del $CO_2$ (ver tabla 4.13) hace que para materiales con elevado contenido de carga no se alcance el equilibrio hasta

pasadas las 15 horas. Por este motivo se fijaron 24 horas como tiempo para la disolución para garantizar el equilibrio con todas las formulaciones.

El contenido de $CO_2$ disuelto se obtuvo mediante la ecuación 4.4 del apartado 4.2.1.7 y con el mismo procedimiento al descrito en dicho apartado se determinaron los contenidos de $CO_2$ extrapolados a tiempo cero y referidos a la cantidad de PLA del material (Figura 4.52) así como los coeficientes de difusión (D) de los materiales con matriz de PLA (Tablas 4.15 y 4.16).

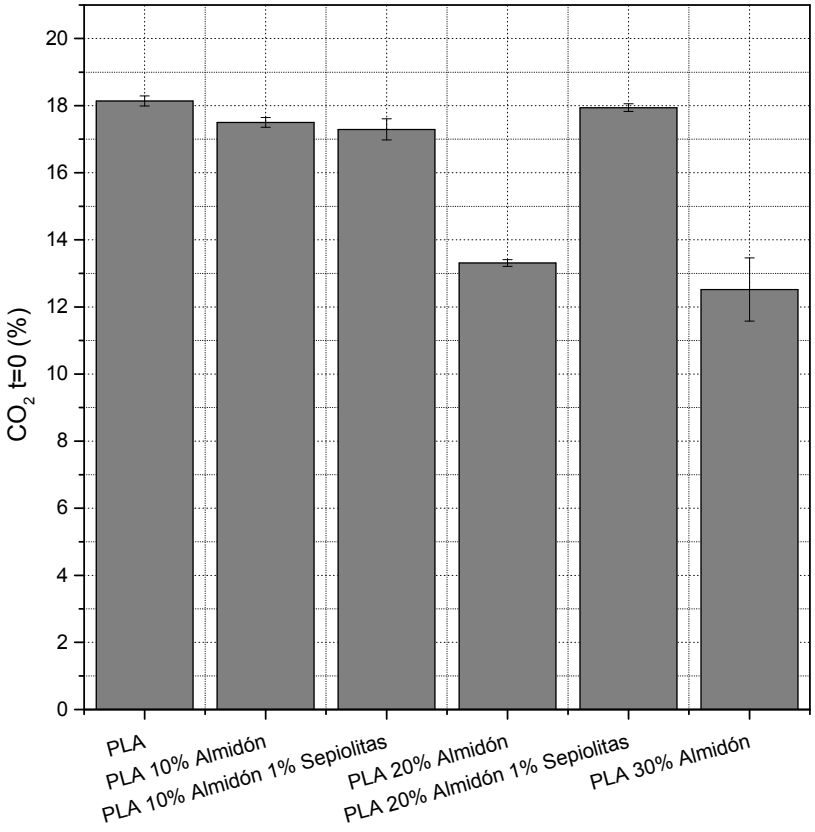


Figura 4.52. Absorción de $CO_2$ calculada para el instante de la despresurización de los materiales en función del contenido de almidón corregido por el contenido de almidón

Dado que los valores de absorción de $CO_2$ están corregidos por el contenido de almidón sería esperable que la fracción de PLA de todos los materiales absorbiese contenidos similares de $CO_2$. Sin embargo, el resultado es que el material puro y los

materiales con sepiolitas absorben cantidades mayores que aquellos que están compuestos únicamente por PLA y almidón. Esto se debe a que en el PLA el $CO_2$ sólo se disuelve en la fase amorfa; si observamos la figura 4.50 de la sección 4.3.1.5 podemos comprobar que los materiales con mayores cristalinidades son aquellos que han absorbido menor cantidad de $CO_2$.

| **Material** | **Composición [PLA / Almidón] (% en peso)** | **Coeficiente de difusión D ($cm^2/s$)** |
|---|---|---|
| Ingeo™ 2003D | 100 / 0 | $9.33 \times 10^{-7}$ |
| 2003D/Meritena 200 | 90 / 10 | $1.12 \times 10^{-6}$ |
| 2003D/Meritena 200 | 80 / 20 | $3.45 \times 10^{-6}$ |
| 2003D/Meritena 200 | 70 / 30 | $4.80 \times 10^{-6}$ |

Tabla 4.15. Coeficientes de difusión del dióxido de carbono para los materiales de PLA y PLA con almidón después del tratamiento durante 24 horas a 40 ºC de temperatura y 8 MPa

| **Material** | **Composición [PLA / Almidón / Sepiolitas] (% en peso)** | **Coeficiente de difusión D ($cm^2/s$)** |
|---|---|---|
| 2003D/Meritena 200 /Sepiolitas Tolsa | 89 / 10 / 1 | $1.10 \times 10^{-6}$ |
| 2003D/Meritena 200 /Sepiolitas Tolsa | 79 / 20 / 1 | $2.18 \times 10^{-6}$ |

Tabla 4.16. Coeficientes de difusión del dióxido de carbono para los materiales de PLA y PLA con almidón y sepiolitas después del tratamiento durante 24 horas a 40 ºC de temperatura y 8 MPa

Como se puede apreciar en los valores de las tablas anteriores el valor del coeficiente de absorción (D) de los materiales aumenta conforme aumenta el contenido de carga y esto se debe a que la presencia del almidón sin compatibilizar con la matriz polimérica genera un aumento de la superficie del polímero, lo cual permite que el $CO_2$ salga del material con mayor facilidad.

### 4.3.1.6. Análisis dinámico mecánico (DMA)

El análisis de dinámico mecánico de los materiales basados en PLA se realizó en el mismo equipo (DMA7 de Perkin Elmer) que los ensayos en los materiales de EVA. En el caso del PLA se midieron los materiales sólidos y no en los espumados, además se realizaron ensayos de flexión a tras puntos (en el EVA se realizaron ensayos de compresión sobre los materiales celulares).

Con el equipo calibrado conforme a las especificaciones del fabricante se ensayaron probetas de 25 x 4 x 2 mm, obteniéndose el módulo de almacenamiento (E'), el módulo de pérdida (E''), el módulo complejo ( $E^* = ( E'^2 + E''^2 )^{1/2}$ ) y la tangente de pérdidas ( $\tan \delta = E'' / E'$ ). Para realizar el ensayo se empleó el soporte de flexión a tres puntos de con 20 mm de separación entre los puntos de apoyo.

Los ensayos se realizaron con una fuerza estática de 144 mN y un fuerza dinámica de 115 mN, en función de la temperatura a 1 Hz de frecuencia entre 20 y 70 ºC con una velocidad de calentamiento de 1 ºC/min. Cada material se midió tres veces y se obtuvieron unos valores de desviación estándar del ±7 % en el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdidas y ±5 % en el factor de pérdidas.

Mediante estas medidas se buscaba también establecer diferencias entre el comportamiento de los materiales antes y después de su paso por el autoclave. Para ello se realizaron ensayos de los materiales tras la disolución del $CO_2$ y una completa desorción posterior del gas, este proceso como ya se vio en el subapartado 4.3.1.6 genera un aumento drástico de la cristalinidad del PLA por lo que es esperable un cambio en las propiedades mecánicas en función de la temperatura.

En las figura 4.53, 4.54 y 4.55 se muestran los resultados del módulo de almacenamiento (E'), el módulo de pérdida (E'') y el factor de pérdida (Tan $\delta$)

respectivamente, obtenidos en el ensayo de DMA de flexión sobre los materiales inyectados con y sin sepiolitas.

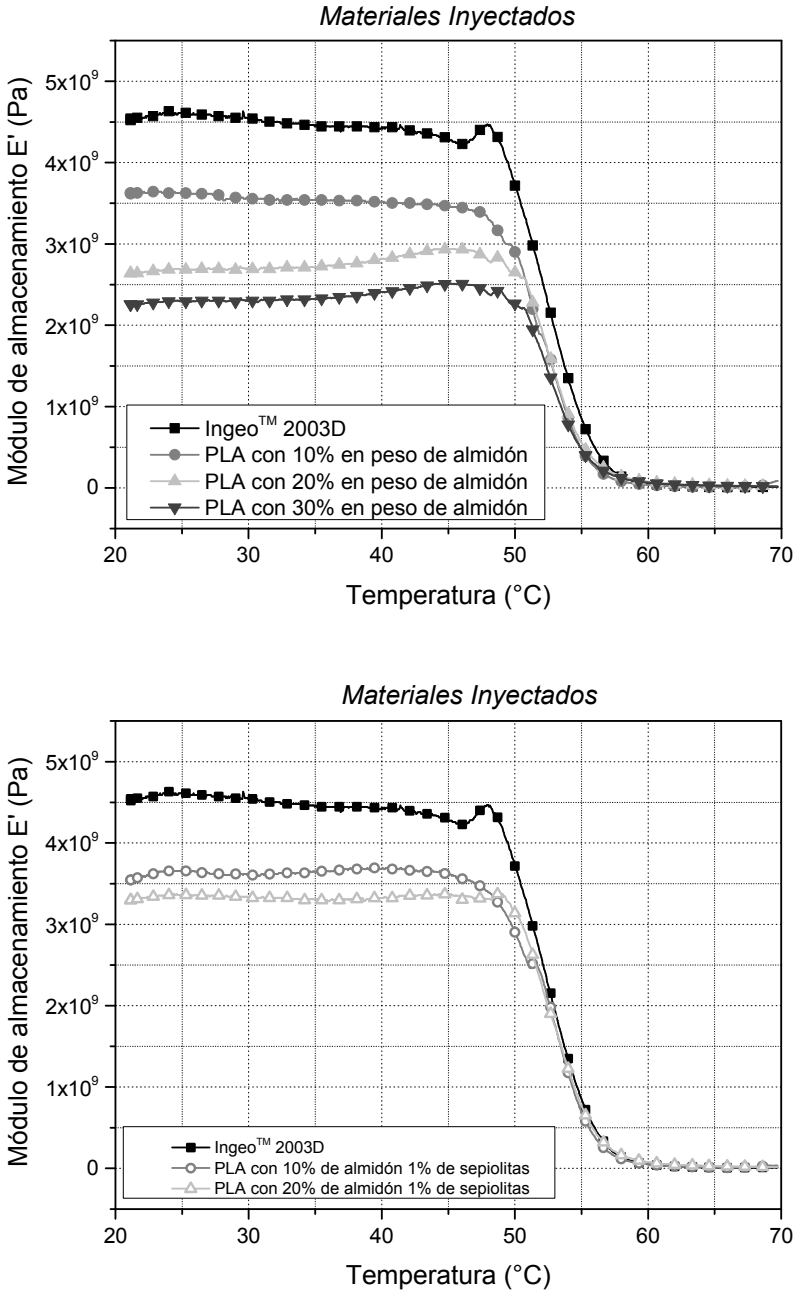


Figura 4.53. Módulo de almacenamiento (E') de los materiales inyectados sin sepiolitas (arriba) y con sepiolitas (abajo)

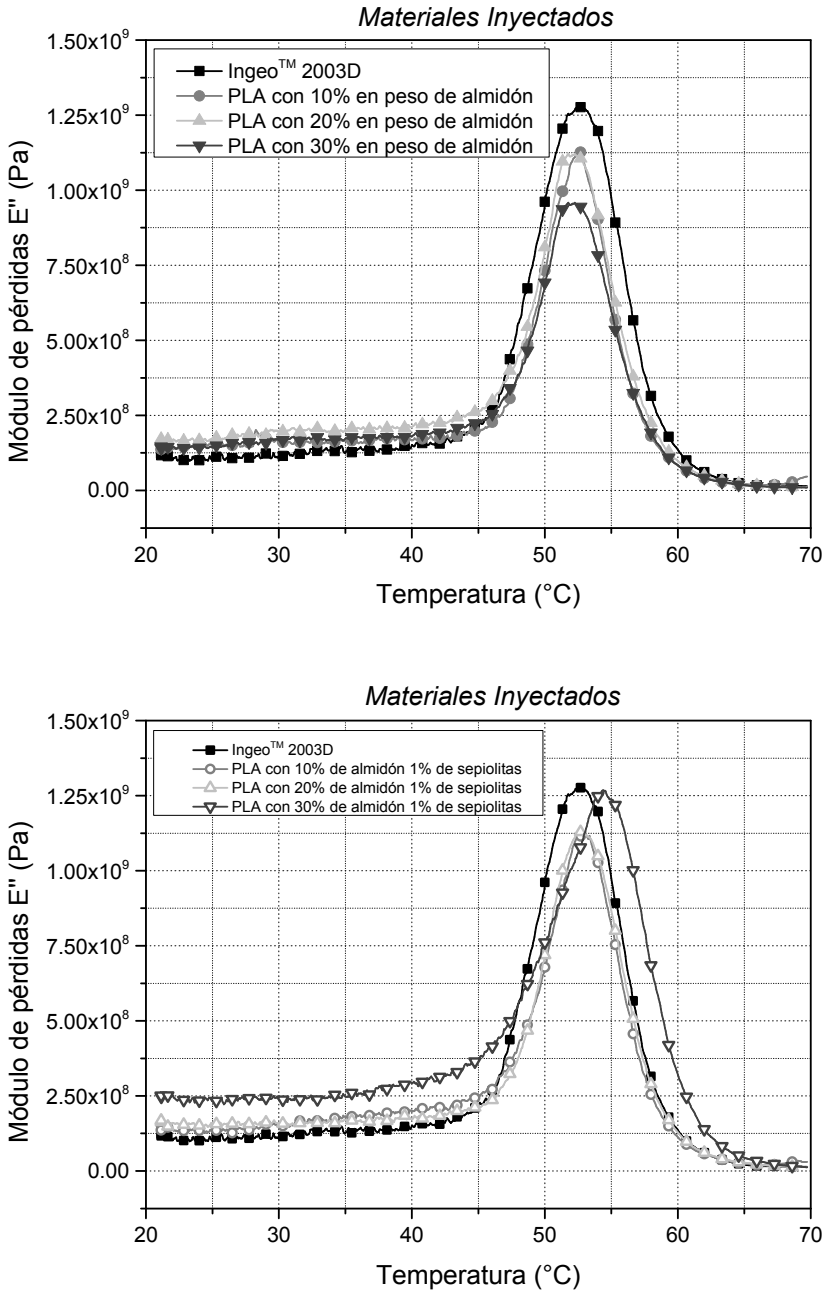


Figura 4.54. Módulo de pérdida (E'') de los materiales inyectados sin sepiolitas (arriba) y con sepiolitas (abajo)

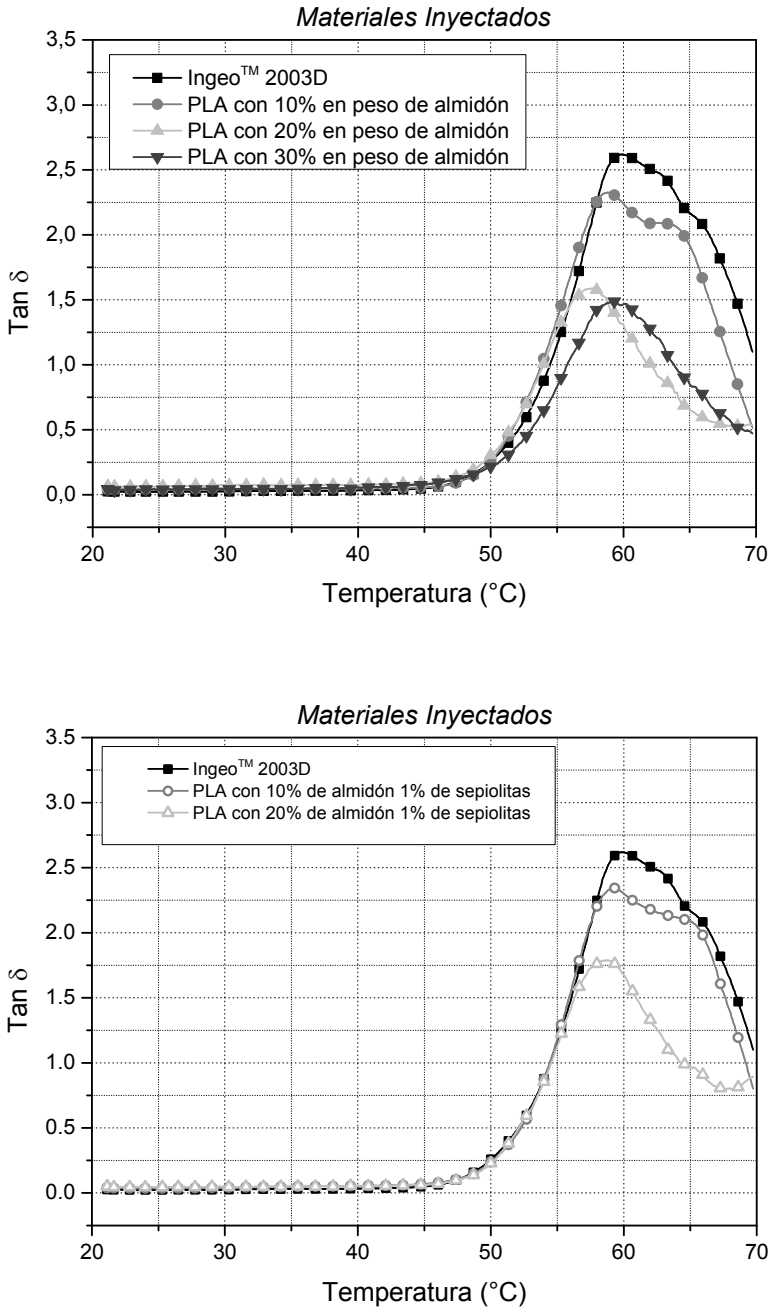


Figura 4.55. Factor de pérdida (Tan $\delta$) de los materiales inyectados sin sepiolitas (arriba) y con sepiolitas (abajo)

En los gráficos de la figura 4.53 podemos ver que el módulo de almacenamiento de los precursores disminuye conforme aumenta la cantidad de almidón en la formulación, indicando como era esperable la pérdida de elasticidad del material con el

aumento del contenido de almidón. En todos los materiales se observa una caída brusca de dicho módulo entre los 45 y los 60 ºC la cual corresponde con la transición vítrea de la matriz polimérica; por ese motivo en este punto, como se ve en los gráficos de la figura 4.54, se encuentra un pico entre los 53 y 55 ºC en los valores de módulo de pérdida siendo el más elevado el del material de PLA Ingeo™ sin cargas. El módulo de pérdida siguió la misma tendencia que el módulo de almacenamiento con el aumento del contenido de almidón. En los materiales con sepiolitas no se encuentran diferencias en los resultados por la presencia de la carga mineral.

El valor del factor de pérdida disminuyo con el aumento del contenido de almidón, en los materiales sin sepiolitas el valor del factor de pérdidas es muy similar en los materiales con un 20 y un 30 %en peso de almidón.

En los gráficos de la figuras 4.56, 4.57 y 4.58 se han recogido los resultados del ensayo a flexión de DMA de los materiales de PLA con almidón en los que fue disuelto $CO_2$ en un autoclave y posteriormente desorbido, comparados con los materiales inyectados.

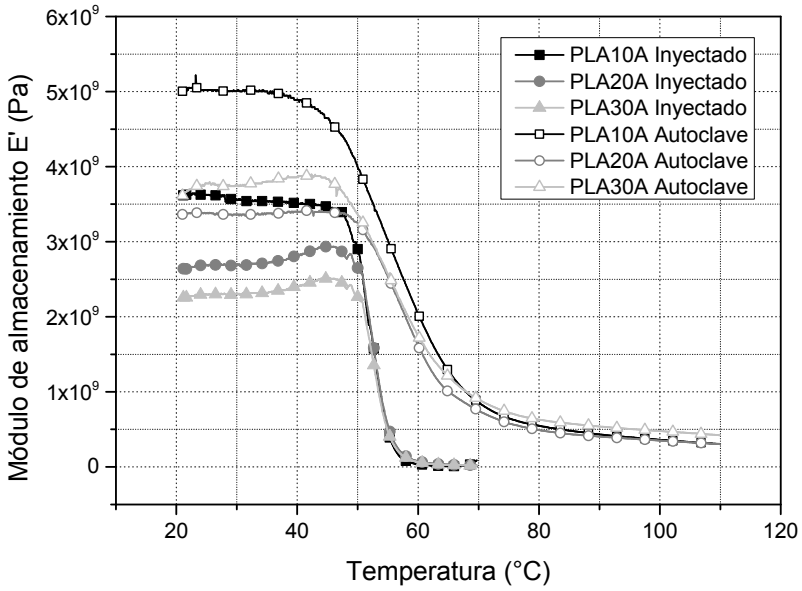


Figura 4.56. Comparativa del módulo de almacenamiento entre los materiales inyectados y los que pasaron por un ciclo en el autoclave

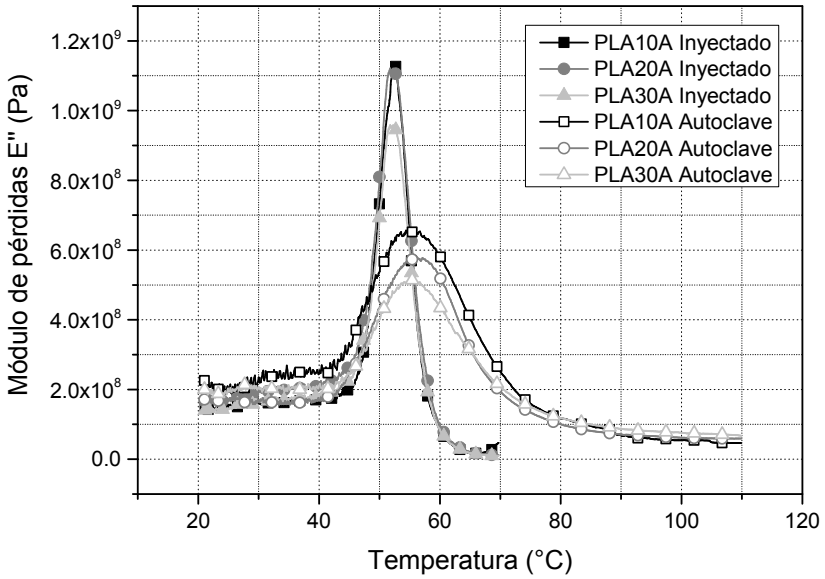


Figura 4.57. Comparativa del módulo de pérdidas entre los materiales inyectados y los que pasaron por un ciclo en el autoclave

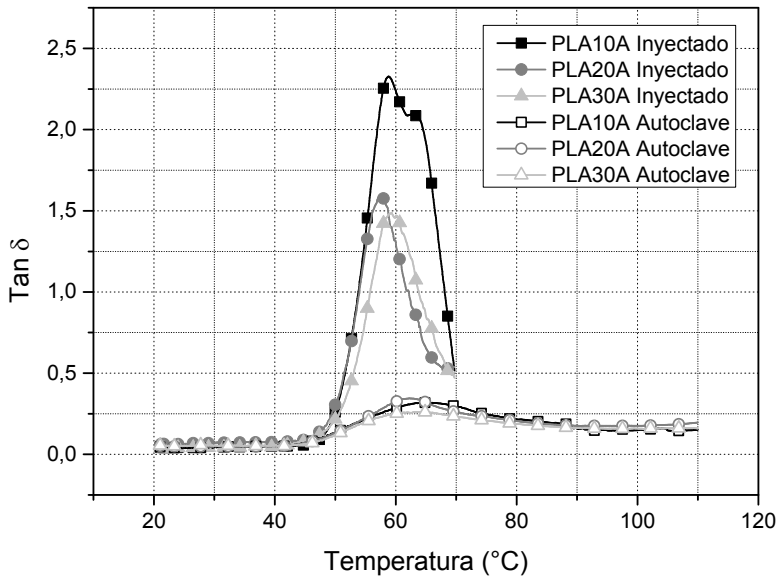


Figura 4.58. Comparativa del factor de pérdidas entre los materiales inyectados y los que pasaron por un ciclo en el autoclave

Podemos ver que en estos materiales el módulo de almacenamiento es mayor que en las mismas formulaciones antes del tratamiento en el autoclave. La caída de E' es mucho más suave en este caso, produciéndose entre los 45 y los 90 ºC, y el valor final en cada material es más elevado que en los materiales sin tratamiento. Esto se debe al aumento de la cristalinidad que se da en el material por la disolución de $CO_2$, la cual vuelve el polímero menos elástico.

En el módulo de pérdida la altura del pico desciende drásticamente convirtiéndose en un hombro; sin embargo su máximo no se ve desplazado manteniéndose en los 55 ºC. La mayor diferencia se aprecia en el factor de pérdida en la que la altura del pico desciende diez veces en la temperatura de transición vítrea debido al aumento de cristalinidad que se genera en la matriz polimérica en presencia de $CO_2$.

Dado que entre las potenciales aplicaciones de estos materiales esta su uso como implantes se estudiaron los valores del módulo de almacenamiento a la temperatura del cuerpo humano (37 ºC) frente al contenido de almidón (figura 4.59).

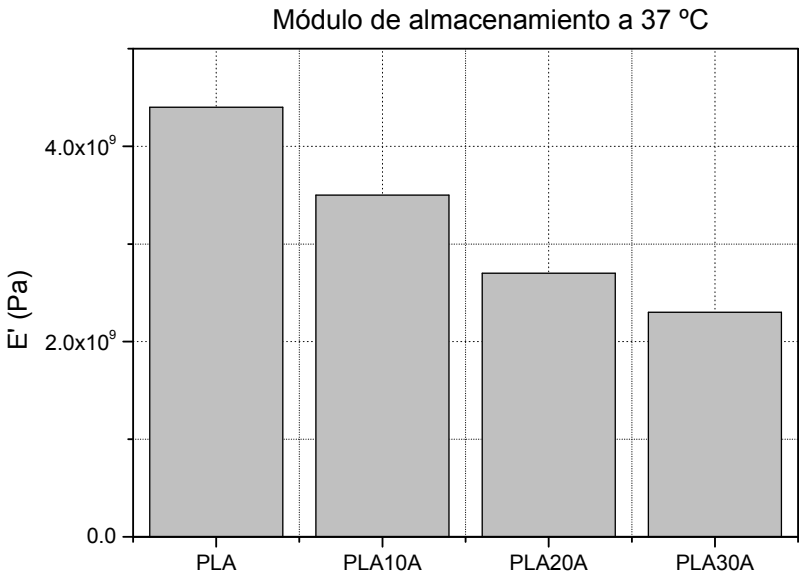


Figura 4.59. Valores del módulo de almacenamiento frente al contenido de almidón a 37 ºC

Los 37 ºC están aún en una zona del módulo de almacenamiento donde los valores son máximos ya que se encuentra bastante por debajo de la transición vítrea del PLA (52 ºC); en esta zona los materiales basados en PLA presentan buen comportamiento mecánicos. Dado que el módulo de almacenamiento da cuenta del carácter elástico del material aquí podemos observar como disminuye la elasticidad del material de manera casi lineal con el aumento del contenido de almidón, lo cual es un resultado esperable.

En la figura 4.60 se han representado la temperatura de los máximos de las curvas de los módulos de pérdidas frente al contenido de almidón de los materiales.

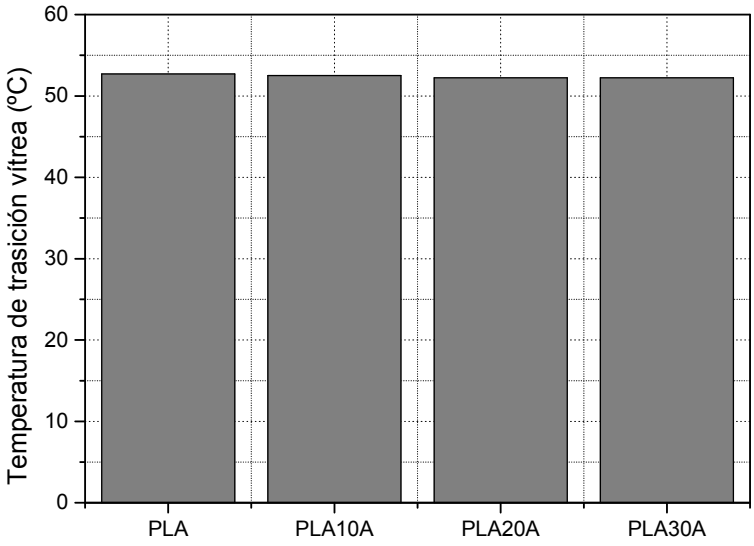


Figura 4.60. Temperatura de transición vítrea medida en el máximo del módulo de pérdidas frente al contenido de almidón

Como era previsible en la figura anterior se puede observar como la temperatura de transición vítrea permanece constante independientemente del contenido de almidón.

En la figura 4.61 se han representado los valores máximos de Tan $\delta$ de las curvas frente al contenido de almidón de los materiales.

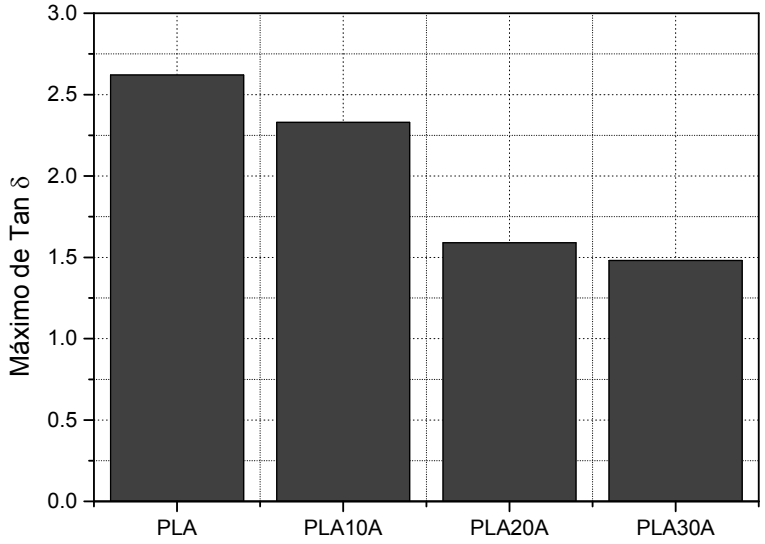


Figura 4.61. Máximos de la curva del factor de pérdidas frente al contenido de almidón

Se puede observar que el valor del máximo disminuye de manera lineal con el aumente del contenido de almidón. Es un resultado esperado ya que en el PLA es en este punto donde se produce la relajación β, la cual depende de la fase amorfa del polímero y esta disminuye con el aumento de la proporción de almidón en el material.

### 4.3.1.7. Ensayos mecánicos de los materiales

En esta sección se presentan los resultados de las propiedades mecánicas de los materiales con matriz polimérica de PLA. Estos ensayos se realizaron en una máquina de ensayos universal Instron modelo 5500R6025 sobre las muestras sólidas inyectadas.

La caracterización mecánica se llevó a cabo mediante ensayos mecánicos de flexión a tres puntos. Previamente a la realización de los ensayos los materiales fueron atemperados en la sala durante 48 horas bajo unas condiciones de 23 ºC de temperatura y una humedad relativa de 50%. El objetivo de estos ensayos fue determinar la variación de las propiedades mecánicas en función del contenido de almidón.

#### 4.3.1.7.1. Ensayo mecánico de flexión a tres puntos

Los ensayos de flexión a tres puntos en el equipo Instron se realizaron con una célula de carga de 1 kN de capacidad de clase 0.5% y un extensómetro de tipo galgas de clase 0.5%. El dispositivo del equipo para realizar estos ensayos consta de dos soportes de radio 5 mm y un elemento de carga central de 5 mm. El ensayo se efectúa aplicando la carga en el centro de la probeta que está apoyada sobre dos puntos.

Las probetas de ensayo se obtuvieron mediante moldeo por inyección y fueron mecanizadas posteriormente para adaptar su geometría a la requerida por la norma. Las dimensiones de las probetas ensayadas fue de 80 x 10 x 4 mm.

Antes del ensayo se miden las dimensiones de las probetas y se ajusta el espacio entre los puntos de apoyo a 64 mm. La velocidad del elemento de carga se fijó en 5 mm/min y durante el ensayo se registran las curvas esfuerzo/deformación mediante el programa “BlueHill V 1.7” suministrado por el fabricante. Estos datos servirán para determinar el módulo en flexión, la resistencia a la flexión (esfuerzo máximo realizado sobre la probeta antes de la fractura) y la deformación de flexión en el punto de máximo esfuerzo.

El ensayo proporciona información relevante sobre la flexibilidad, ductilidad o fragilidad del material, así como de los mecanismos de deformación que rigen. En el gráfico de la figura 4.61 están representadas las curvas de esfuerzo frente a deformación, mientras que en la tabla 4.17 se muestran los resultados numéricos de los ensayos de flexión a tres puntos de los materiales sólidos con matriz de PLA.

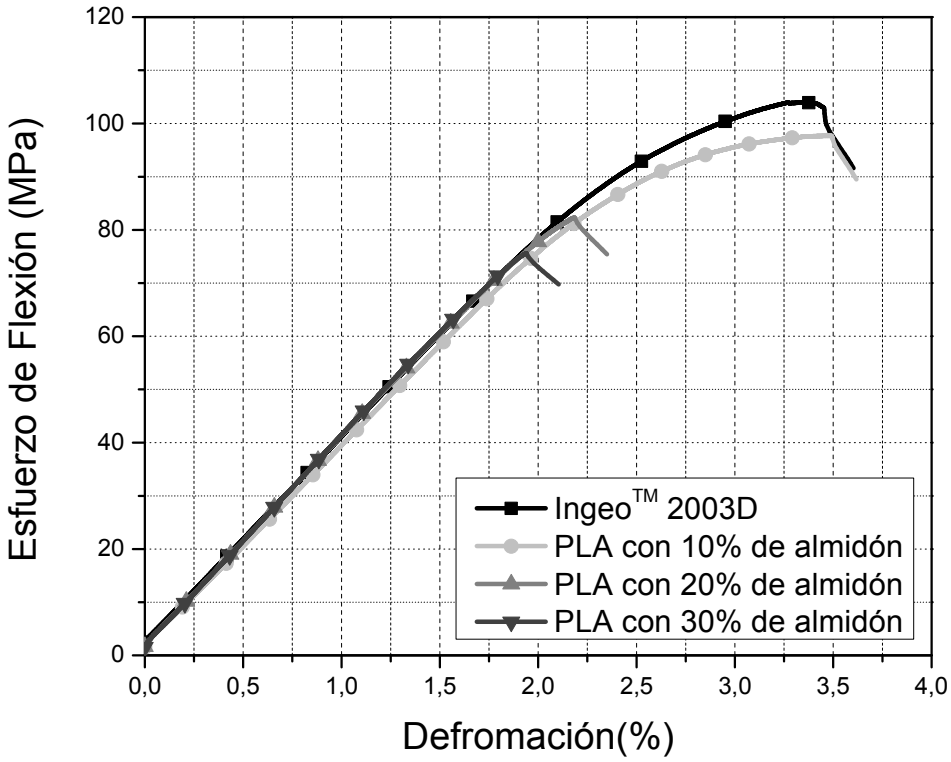


Figura 4.61. Curvas esfuerzo deformación de los ensayos de flexión a tres puntos de los materiales sólidos con matriz de PLA

| Material | Composición [PLA / Almidón] (% en peso) | Resistencia a la flexión (MPa) | Deformación por flexión (%) | Módulo en flexión (MPa) |
|---|---|---|---|---|
| Ingeo 2003D | 100 / 0 / 0 | 106.7 | 3.5 | 3828.4 |
| Ingeo 2003 / Meritena 200 | 90 / 10 / 0 | 97.9 | 3.5 | 3789.1 |
| Ingeo 2003 / Meritena 200 | 80 / 20 / 0 | 83.3 | 2.2 | 3832.2 |
| Ingeo 2003 / Meritena 200 | 70 / 30 / 0 | 78.8 | 1.9 | 3820.2 |

Tabla 4.17. Resultados del ensayo de flexión a tres puntos de los materiales sólidos con matriz polimérica de PLA

Como podemos observar por los resultados de la tabla no se aprecian grandes diferencias en cuanto al módulo debidas a la presencia de almidón, sin embargo la resistencia a la flexión y la deformación máxima por flexión disminuyen conforme aumenta el contenido de almidón. Aunque la rigidez en flexión de los materiales es muy similar la presencia de almidón reduce considerablemente la resistencia y la ductilidad de los materiales.

### 4.3.2. Caracterización de los materiales celulares en base PLA

En esta sección se presentarán los resultados de la caracterización de los materiales celulares obtenidos de los materiales de PLA, PLA con almidón y PLA con almidón y sepiolitas. Uno de los principales problemas encontrados en la obtención de los materiales celulares fue el acoplamiento la cristalización del PLA con los procesos de fabricación, en concreto durante el espumado del material donde la disolución de $CO_2$ condiciona un aumento de la cristalinidad lo que a su vez genera un aumento de la rigidez y limita la expansión del material. De hecho es necesario espumar el material por encima de la temperatura de fusión de la fase cristalina para reducir en lo posible la cristalinidad durante el proceso y así permitir la expansión.

Los efectos de la cristalinidad sobre el proceso de espumación ya se ha estudiado en la literatura (14–16). Las etapas del procesado como la extrusión o la inyección pueden conllevar como ya se ha visto (ver aparatado 4.3.1.4) un incremento de la cristalinidad del PLA. Esto unido al proceso de disolución del $CO_2$, lleva asociado un gran aumento de la cristalinidad de dicho polímero, resulta un serio problema durante el proceso de espuma limitando la expansión del material. Para poder expandir sin problemas el polímero es necesario que la temperatura de espumado sea superior a la temperatura de fusión de la fase cristalina del PLA (155 ºC). Esto supone que la expansión deberá realizarse en un horno o un baño que permite superar ampliamente dicha temperatura.

En el proceso de espumado del PLA entra otro factor importante en juego, la geometría del precursor. Mientras que espumar láminas delgadas o films es relativamente sencillo, las probetas de un cierto espesor (2 mm en nuestro caso) presentan serios inconvenientes ya que resulta complicado calentar rápida y homogéneamente toda la probeta por encima de los 155 ºC para logra una buena homogeneidad y un alto grado de expansión. Mientras que el horno permite calentar muy por encima de esta temperatura sin problemas, la baja conductividad del aire hace que el precursor se caliente lentamente, por otro lado en un baño el calentamiento es más rápido pero la mayoría de los líquidos empleados se evaporan o se degradan a temperaturas tan elevadas, por lo que el baño se ve limitado en temperatura.

Estos problemas para espumar los materiales condicionaron la caracterización la cual se realizó midiendo la densidad, estudiando la estructura celular mediante microscopía electrónica y analizando térmicamente los materiales mediante DSC para estudiar los mecanismos de cristalización del PLA a través de las etapas de procesado y analizar el efecto de la carga.

#### 4.3.2.1. Determinación de la densidad

Las densidades de los materiales celulares que se presentan en este apartado fueron medidas mediante picnometría de gases ($N_2$). La geometría que adquirieron las probetas tras la espumación imposibilitó la determinación del volumen geométrico, principalmente en las probetas espumadas en el baño de silicona (figura 4.62).

Figura 4.62. Fotografía de las probetas espumadas en el baño de silicona de los materiales basados en PLA

La tabla 4.18 se recogen las densidades medidas de los materiales espumados tanto en el baño de aceite de silicona como en el horno de aire forzado. En los gráficos de la figura 4.63 se muestran las densidades obtenidas en cada formulación tras el proceso de inyección y tras el espumado por cada una de las dos vías: en el baño de silicona y en el horno de aire forzado.

| Material (Inyectora) | Composición [PLA / Almidón / Sepiolitas] (% en peso) | Densidad de la probetas inyectadas (kg/m$^3$) | Densidad en el baño de silicona (kg/m$^3$) | Densidad en el horno (kg/m$^3$) |
|---|---|---|---|---|
| Ingeo 2003D | 100 / 0 / 0 | 1235 | 842 | 957 |
| Ingeo 2003 / Meritena 200 | 90 / 10 / 0 | 1255 | 994 | 1205 |
| Ingeo 2003 / Meritena 200 | 80 / 20 / 0 | 1294 | 1134 | 1210 |
| Ingeo 2003 / Meritena 200 | 70 / 30 / 0 | 1309 | 1195 | 1249 |
| Ingeo 2003 / Meritena 200 / Sepiolitas Tolsa | 89 /10 / 1 | 1286 | 909 | 1301 |
| Ingeo 2003 / Meritena 200 / Sepiolitas Tolsa | 79 / 20 /1 | 1292 | 1017 | 1330 |

Tabla 4.18. Densidades de los materiales celulares basados en PLA

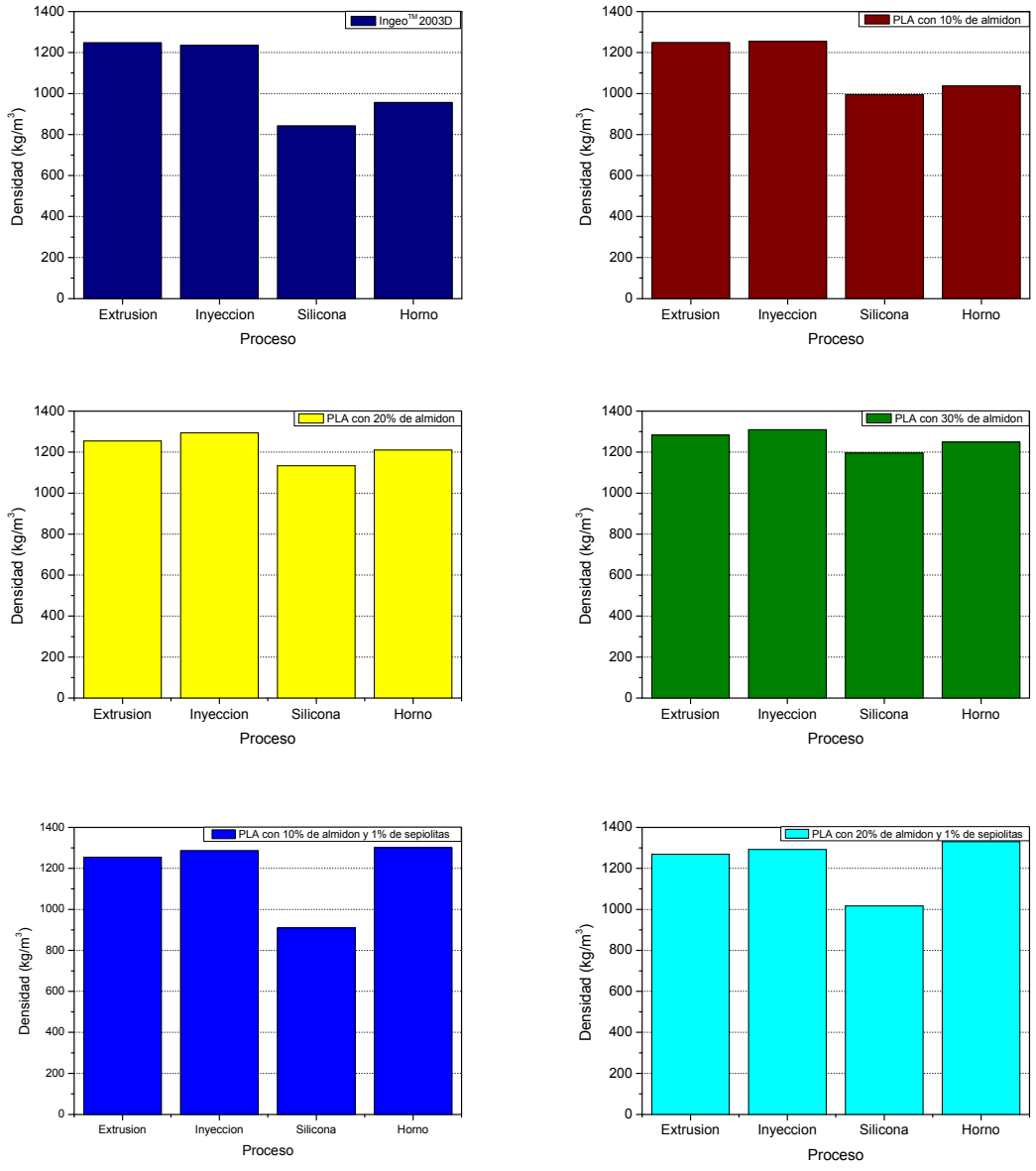


Figura 4.63. Densidad en función de la etapa de procesado del PLA Ingeo™ 2003D (azul oscuro); PLA con un 10% en peso de almidón nativo (rojo oscuro), PLA con un 20% en peso de almidón nativo (amarillo); PLA con un 30% en peso de almidón nativo (verde); PLA con un 10% en peso de almidón nativo y un 1% de nanosepiolitas (azul) y PLA con un 20% en peso de almidón nativo y un 1% de nanosepiolitas

Pese a que las densidades de los materiales celulares obtenidos fueron relativamente elevadas se pueden observar claras diferencias en sus comportamientos. En primer lugar queda patente que el baño de silicona resulta un método mucho más

efectivo para reducir la densidad de los materiales y esto se debe en primer lugar a que la transferencia de calor en el baño de aceite es mucho mayor, lo cual permite calentar el precursor mucho más rápido y de manera más homogénea que en el horno. Esto ayuda a acelerar la expansión de la espuma y a ralentizar la cristalización. Como principal inconveniente de este método encontramos que es necesario tratar con detergente los materiales para eliminar los residuos del aceite de silicona.

Se observa que existe un aumento de la densidad de los materiales debido al aumento de la cantidad de almidón en la formulación; esto se puede apreciar gradualmente en las densidades de los materiales celulares obtenidos en el baño de silicona sin almidón, y con un 10, un 20 y un 30% en peso de almidón nativo. Por otro lado se puede observar que la presencia de una pequeña cantidad de nanosepiolita en los materiales compuestos con un 10 y un 20% en peso de almidón genera una perceptible reducción de la densidad.

En la figura 4.64 se muestran los gráficos las densidades de los materiales fabricados en el baño y sus densidades relativas para cada formulación.

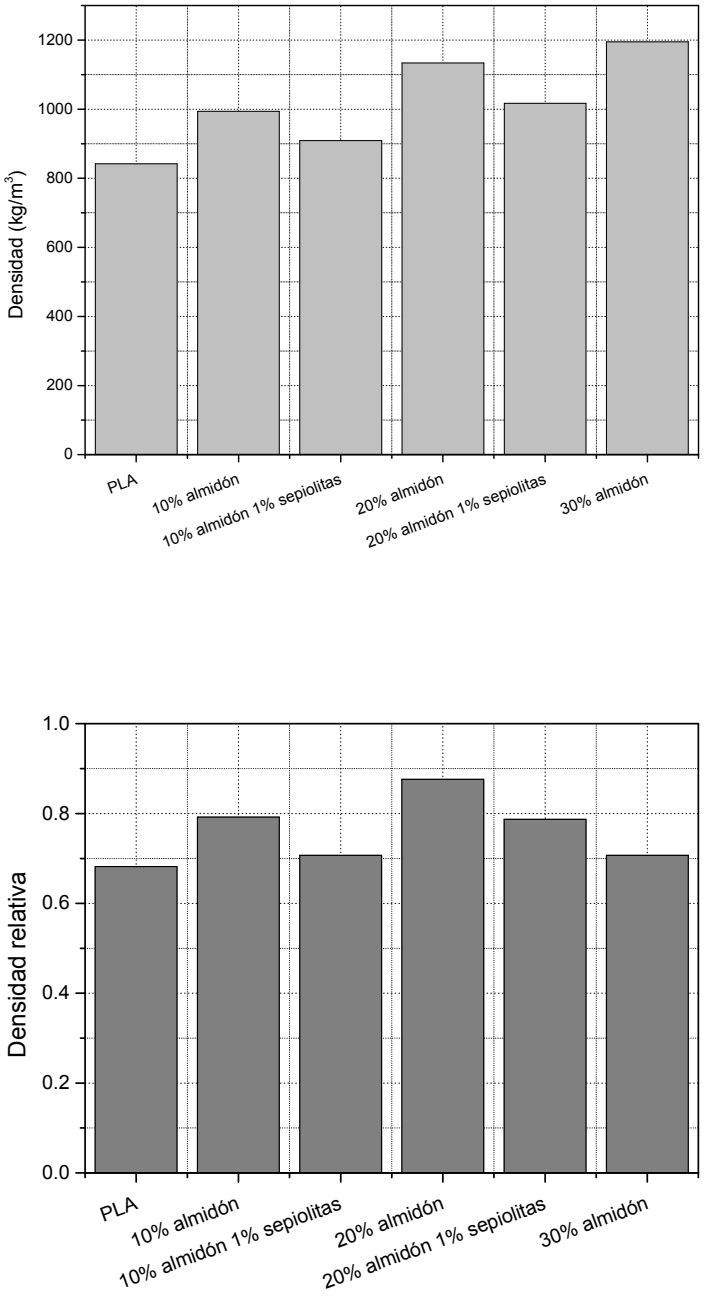


Figura 4.64. Densidad (arriba) y densidad relativa (abajo) de los materiales celulares basados en PLA espumados en el baño de silicona

En los gráficos anteriores se puede observar que aunque existe un incremento de la densidad con el aumento de carga en los materiales, al comparar estos valores

con los valores de la densidad relativa se puede ver que el aumento de la densidad se debe en gran parte a la mayor densidad de la fase sólida por la presencia de partículas. Esto se aprecia principalmente en los materiales con sepiolitas que presentas densidad es relativas más bajas que los materiales con los mismos contenidos de almidón y un valor similar al PLA puro, indicando que la presencia de sepiolitas en la formulación ayuda a disminuir la densidad de los materiales celulares.

#### 4.3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En esta sección se mostraran las imágenes de SEM, de los materiales celulares obtenidos tanto en el baño de aceite de silicona como en el horno de aire forzado, analizando los resultados obtenidos con ambos métodos y el efecto de la presencia de partículas sobre las estructuras celulares. En la figura 4.65 se muestran las imágenes del SEM de las fracturas de algunos de los materiales que fueron espumados en el horno de aire forzado.

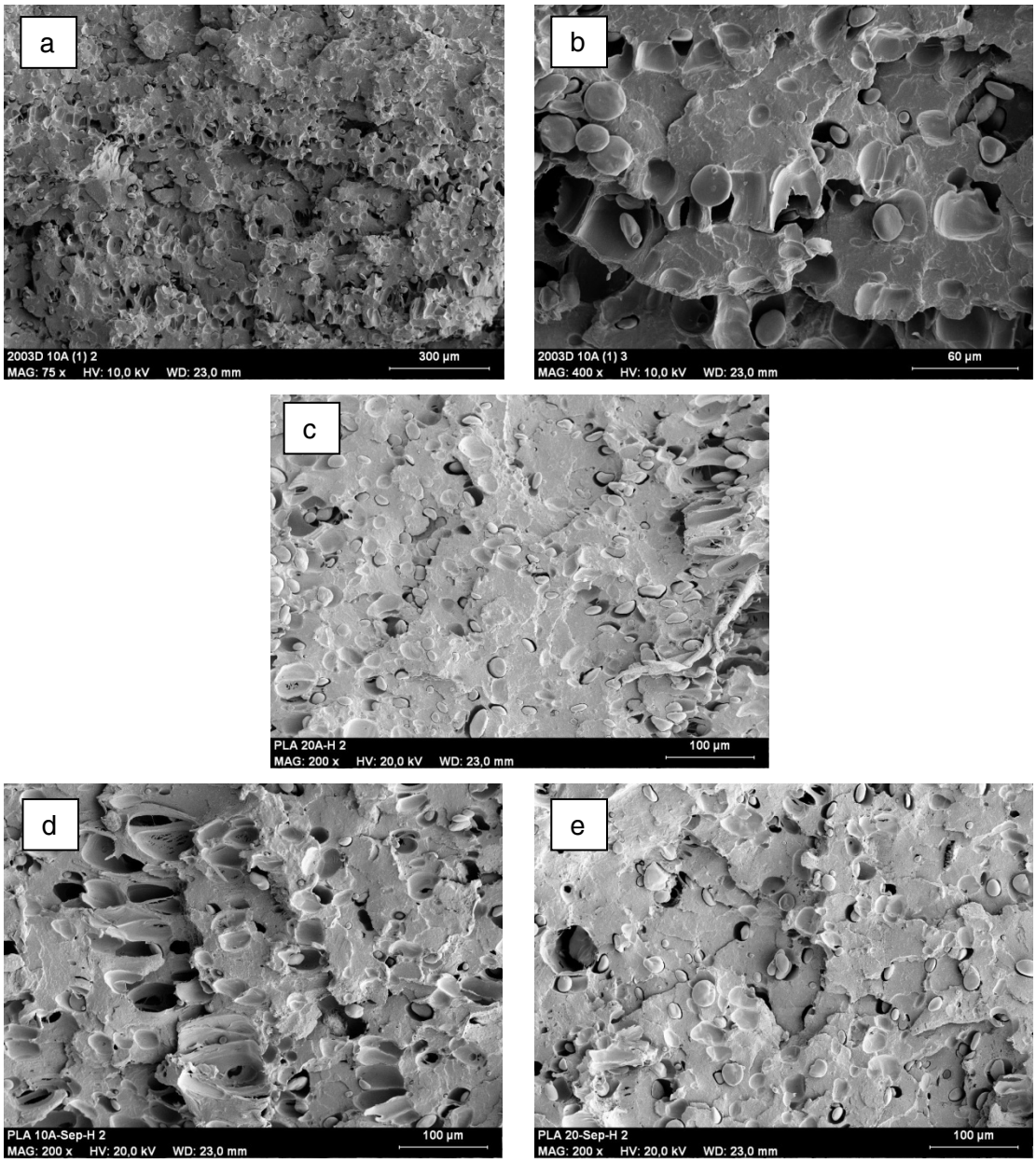


Figura 4.65. Micrografías de SEM de los materiales celulares espumados en horno de aire forzado: (a) PLA con 10% en peso de almidón a 75x; (b) PLA con 10% en peso de almidón a 400x; (c) PLA con 20% en peso de almidón a 200x; (d) PLA con 10% en peso de almidón y 1% en peso de sepiolitas a 200x; (e) PLA con 20% en peso de almidón y 1% en peso de sepiolitas a 200x

En la figura úlrima se puede observar que la expansión fue mucho menor, los materiales son inhomogéneos presentado zonas espumadas de manera localizada, con las celdas orientadas en la dirección del espesor, principalmente en el núcleo de la probeta. A penas se observan diferencias por la presencia de sepiolitas en la formulación. El bajo grado de expansión y las estructuras heterogéneas producidas por la pobre transferencia de calor del horno hicieron que este estudio se centrara en los materiales celulares obtenidos en el baño de silicona.

En la figura 4.66 se muestran las imágenes de las espumas en obtenidas en el baño de silicona. Las micrografías (a), (d), (g) y (j) de la figura fueron tomadas a 20 aumentos, las (b), (e), (h) y (k) a 200 aumentos y las (c), (f), (i) y (l) a 1000 aumentos. En ellas se puede observar que los huecos presentes en la interfase del almidón con la matriz de PLA se han ensanchado como consecuencia del proceso de expansión. Esto se debe a que los intersticios presentes tras la etapa de inyección, son puntos en los que se acumula el $CO_2$ y tiene mayor facilidad para expandirse.

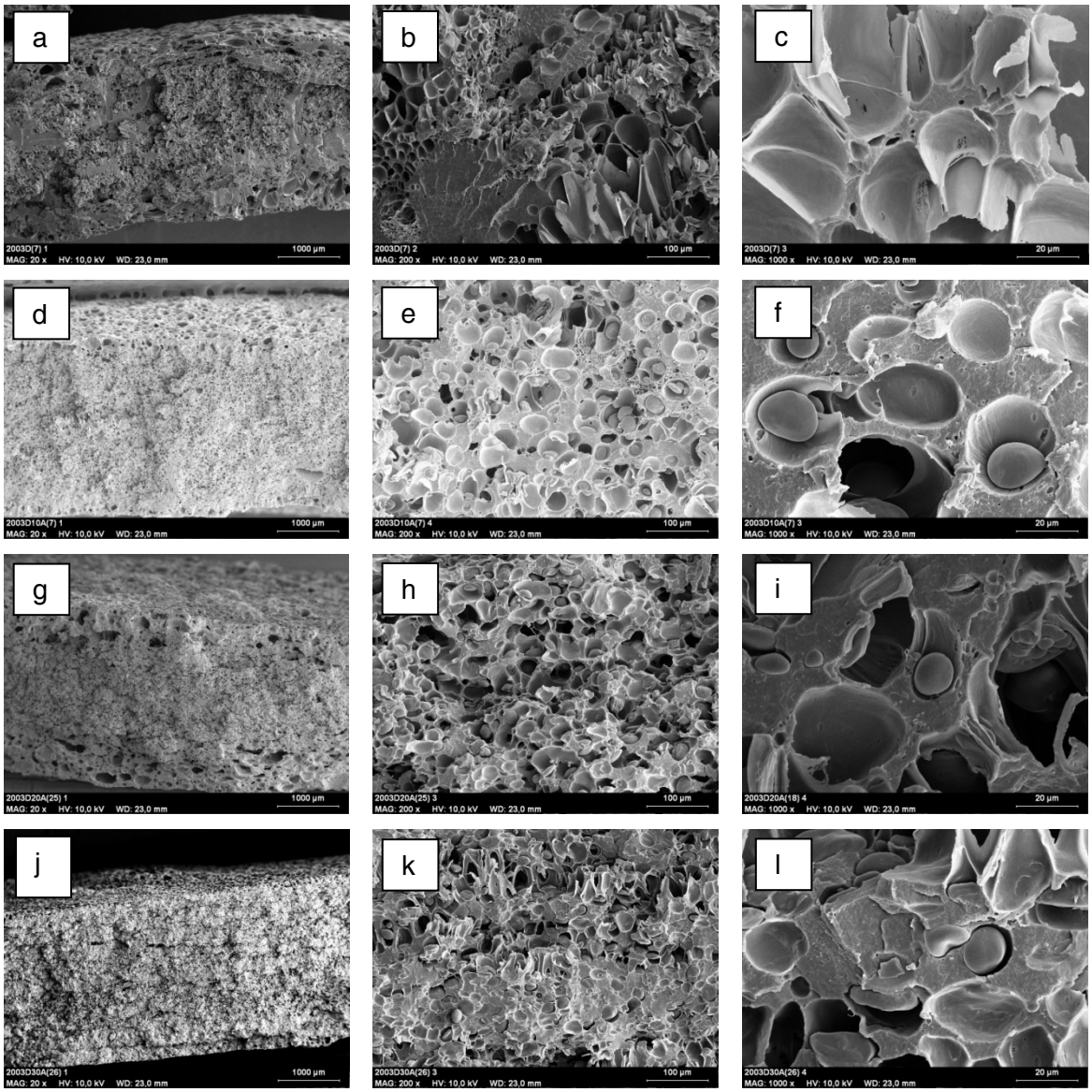


Figura 4.66. Micrografías SEM de los materiales celulares espumados en baños de aceite de silicona: PLA sin almidón (imágenes a-c), con 10% en peso de almidón (imágenes d-f), con 20% en peso de almidón (imágenes g-i) y con 30% en peso de almidón (imágenes j-l)

En las micrografías a, b y c de la figura 4.66 se pueden observar los materiales celulares de PLA obtenidos en el baño de silicona líquida pese a que estos materiales presentaron un densidad inferior a la del resto de formulaciones se observa muy poca homogeneidad. Se pueden encontrar zonas sólidas en el núcleo del material, así como una cierta orientación en las celdas en la dirección del espesor de la probeta. También se puede observar la presencia en las superficies del material de poros de mayor

tamaño que en el interior. Comparando estas imágenes con el resto se puede ver como la presencia del almidón nativo homogeneiza la estructura celular; en muchas de las celdas se puede ver un grano de almidón en su interior indicando que dicha celda ha crecido en torno a la partícula. Podemos intuir la que la ausencia de almidón en algunas de las celdas, se deba a que por la falta de compatibilización entre la carga y la matriz, las partículas de almidón se han desprendido durante la fractura. La presencia de almidón parece también haber eliminado la orientación de las celdas que se había encontrado en el polímero puro.

En la figura 4.67 se muestran las imágenes de SEM de las espumas que se obtuvieron añadiendo con los materiales con matriz de PLA, carga de almidón nativo y nanosepiolitas. Las imágenes se tomaron de manera análoga a la figura anterior.

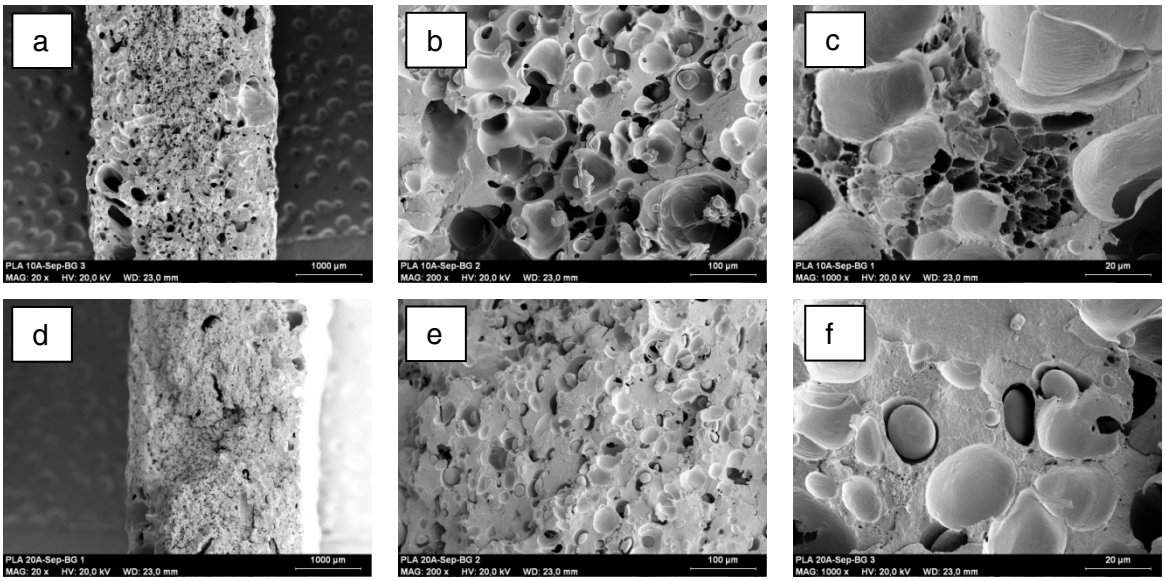


Figura 4.67. Micrografías SEM de los materiales celulares espumados en baños de aceite de silicona: PLA con 10% en peso de almidón y 1% en peso de sepiolitas (imágenes a-c), con 20% en peso de almidón y 1% en peso de sepiolitas (imágenes d-f)

Principalmente en las imágenes de los materiales con un 10% en peso de almidón podemos ver como la presencia de las nanosepiolitas parece da lugar a una estructura de celdas bimodal, y con tamaños de celdas en dos rangos de tamaño encontrándose los poros de mayor tamaño cerca de la piel del material.

En la tabla 4.19 se muestran los datos obtenidos por análisis de imagen (ver apartado 4.2.2.3) de los materiales celulares espumados en el baño de silicona.

| Materiales espumados en baño de silicona | Composición [PLA / Almidón / Sepiolitas] (% en peso) | Tamaño medio de celda [$\Phi_{3D}$] (µm) | Densidad celular (Nv) (celdas/cm$^3$) | Densidad de nucleación ($N_0$) (celdas/cm$^3$) | SD/Φ |
|---|---|---|---|---|---|
| 2003D | 100 / 0 / 0 | 15.22 | 1.71E+08 | 2.79E+08 | 0.67 |
| 2003D / Meritena 200 | 90 / 10 / 0 | 16.52 | 8.96E+07 | 1.14E+08 | 0.79 |
| Ingeo 2003 / Meritena 200 | 80 / 20 / 0 | 19.20 | 4.37E+07 | 8.70E+07 | 0.44 |
| 2003D / Meritena 200 | 70 / 30 / 0 | 15.21 | 5.93E+07 | 1.63E+08 | 0.34 |
| 2003D / Meritena 200 / Sepiolitas | 89 /10 / 1 | 7.99 | 1.22E+09 | 6.50E+08 | 0.79 |
| 2003D / Meritena 200 / Sepiolitas | 79 / 20 /1 | 16.73 | 1.04E+08 | 1.49E+08 | 0.51 |

Tabla 4.19. Estudio de la estructura celular por análisis de imagen de los materiales celulares obtenidos en al baño de silicona

Para ilustrar mejor estos valores, se ha representado cada uno de ellos en las figuras 4.68, 4.69, 4.70 y 4.71.

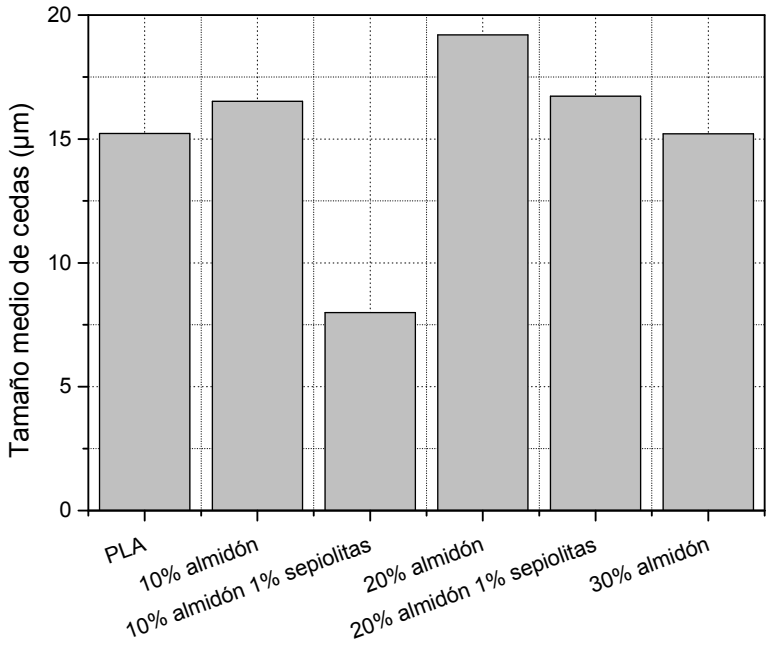


Figura 4.68. Tamaño medio de celdas de los materiales basados en PLA espumados en baño de silicona

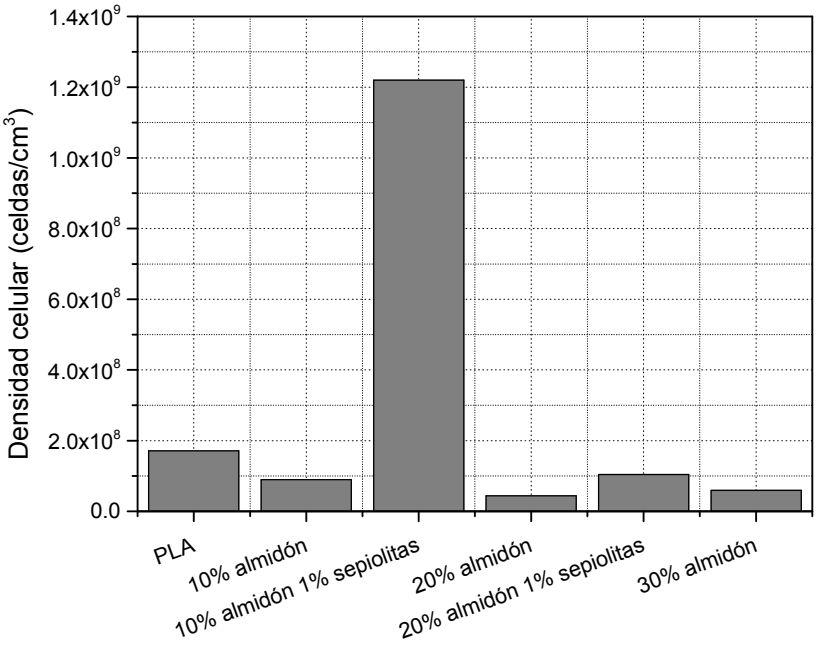


Figura 4.79. Densidad celular de los materiales basados en PLA espumados en baño de silicona

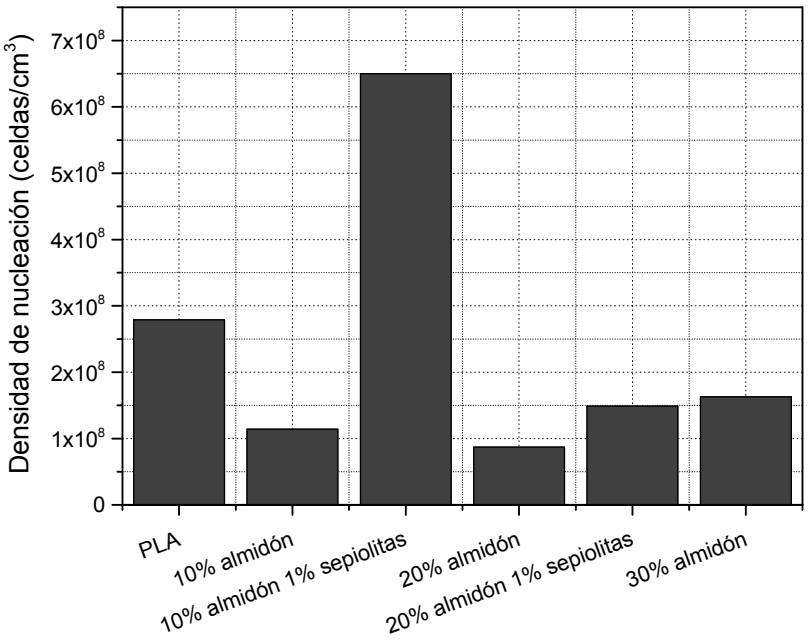


Figura 4.70. Densidad de nucleación de los materiales basados en PLA espumados en baño de silicona

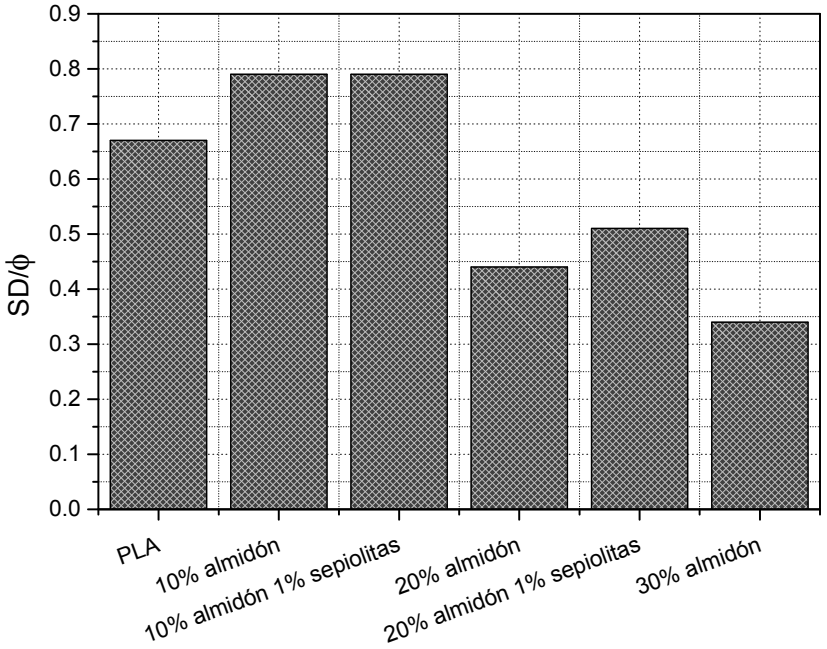


Figura 4.71. Homogeneidad de la distribución de los tamaños de celda de los materiales basados en PLA espumados en baño de silicona

Como se puede ver en las figuras anteriores no se aprecian grandes diferencias en la estructura celular de los distintos materiales, esto puede deberse principalmente a las elevadas densidades relativas de estos materiales, ya que el bajo grado de expansión no permite establecer diferencias claras entre unos materiales y otros. Únicamente el material con 10% de almidón y 1% de sepiolitas presentó diferencias notables respecto al resto con un tamaño promedio de celdas mucho menor y una densidad de celdas y densidad de nucleación elevadas. Se observa también que es un material con una distribución muy heterogénea de los tamaños de celda, lo cual se debe a la doble población de celdas que se puede apreciar en la figura 4.67.

Los resultados también parecen mostrar que mientras que las sepiolitas parecen tener un fuerte efecto nucleante, el efecto del almidón parece ser negativo en este aspecto. Las grandes diferencias entre la estructura celular del material con un 10% de almidón y 1% de sepiolitas y el material con 20% de almidón y 1% de sepiolitas puede ser debido a que el aumento de la cantidad de almidón esté anulando el efecto nucleante de las sepiolitas.

#### 4.3.2.3. Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Siguiendo con el estudio del estado térmico de los materiales con matriz polimérica de PLA se realizaron los ensayos de calorimetría diferencial de barrido tras la etapa de espumado. Este espumado como ya se indicó se realizó de dos maneras diferentes la primera en un baño de silicona y la segunda en un horno. Un aspecto importante a tener en cuenta en estos ensayos consiste en que los materiales necesitaron mucho más tiempo en el horno para expandir, por lo que la comparativa sufre de este sesgo. Y como se puede ver en los subapartados anteriores pese a emplearse los mismos parámetros las estructura de los materiales resultantes presenta importantes diferencias. Estos ensayos de DSC se realizaron en las mismas condiciones que los que se mostraron la tabla 4.12 referente a los ensayos de DSC de los precursores.

En las figura 4.72 y 4.73 se muestran los gráficos de los ensayos de DSC de los materiales celulares espumados en el baño de silicona (gris) y en el horno (gris claro), y de los materiales sólidos tras la disolución de $CO_2$ (negro).

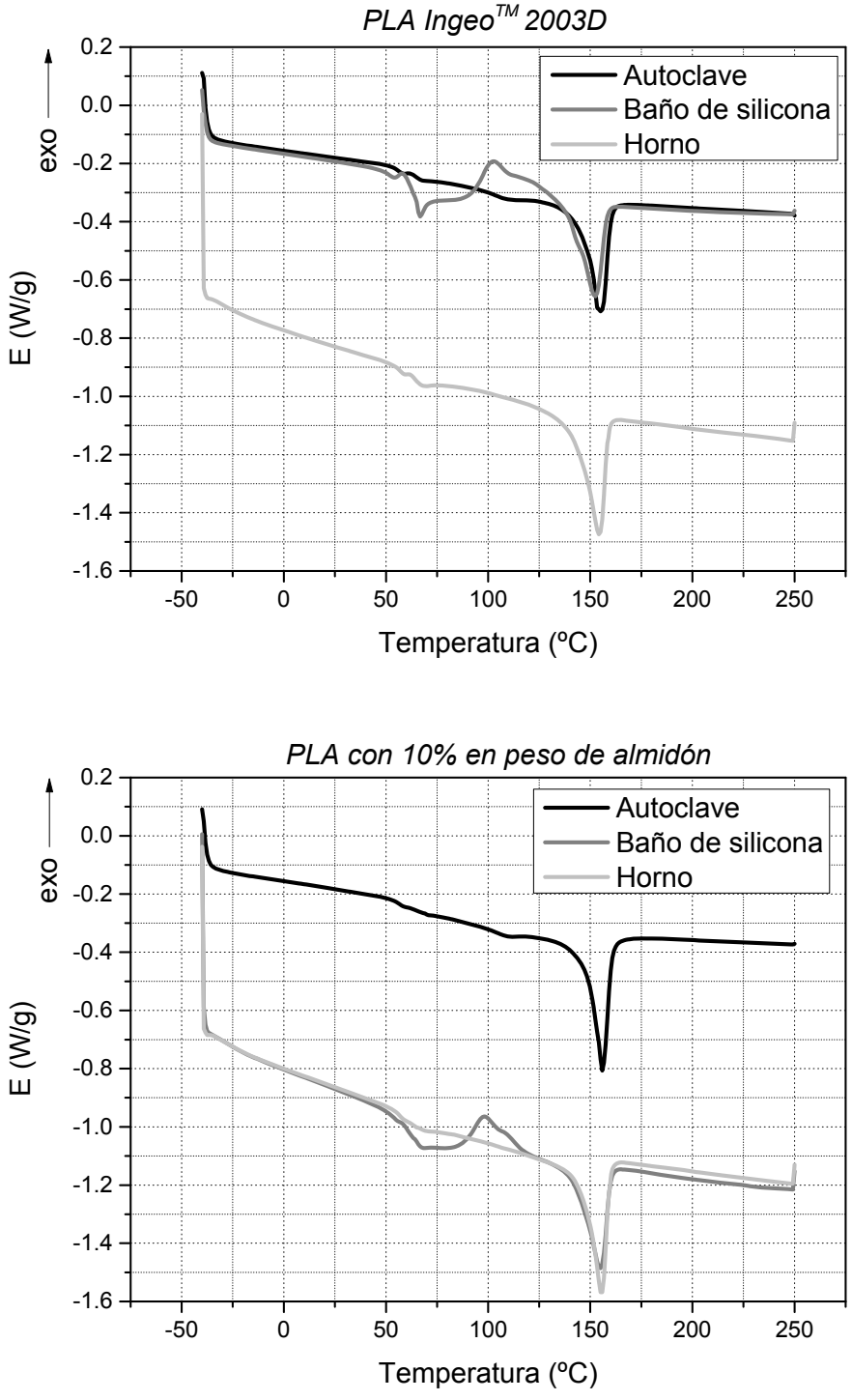


Figura 4.72. Ensayo de DSC de los materiales solidos tras la disolución de $CO_2$ y de los materiales celulares tras el espumado en baño de silicona y en horno del PLA Ingeo™ 2003D (arriba) y del PLA con un 10% en peso de almidón (abajo)

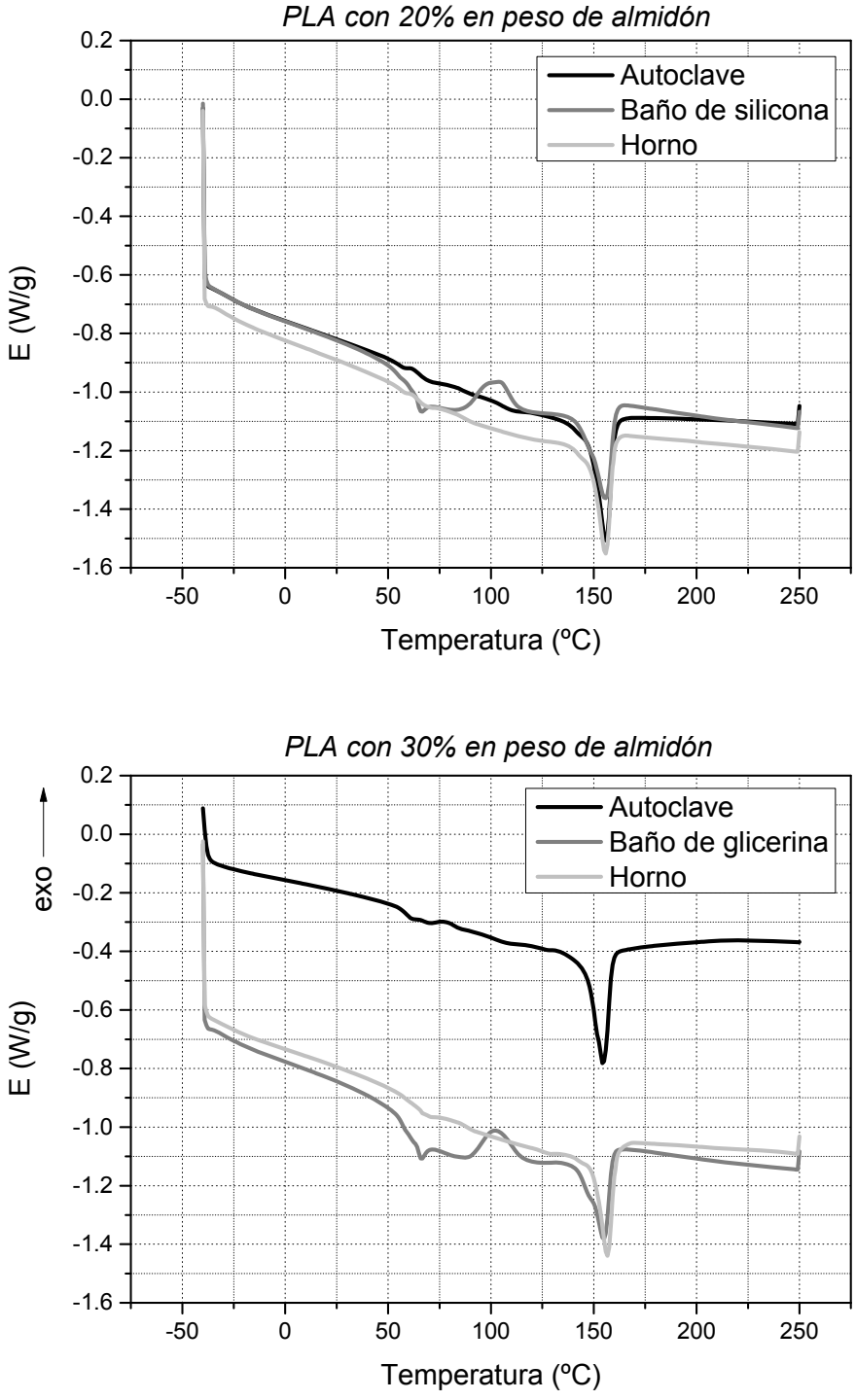


Figura 4.73. Ensayo de DSC de los materiales solidos tras la disolución de $CO_2$ y de los materiales celulares tras el espumado en baño de silicona y en horno del PLA con un 20% en peso de almidón (arriba) y del PLA con un 30% en peso de almidón (abajo)

Se puede ver que los gráficos del material tras sacarlo del autoclave y tras espumarlo en el horno son muy similares, la etapa de disolución cristaliza por completo el material y la etapa de espumado en el horno no genera cambios en su cristalinidad. La elevada cristalinidad de estos materiales atenúa la curva de la transición vítrea, aunque esta transición sigue estando presente a la misma temperatura. Este efecto resulta de gran interés ya que puede aumentar el rango de temperaturas en el que el material podría trabajar sin reblandecerse.

Por otro lado, los materiales que fueron espumados en el baño de silicona sí que presentan un pico de cristalización durante el calentamiento (el cual no está presente en los otros gráficos), esto indica que existe una reducción de la cristalinidad respecto al material antes del espumado. La mayor transferencia térmica que permite el baño con respecto al horno hace que parte de la fase cristalina se funda, a su vez esto genera mayor reblandecimiento del material que se traduce en espumas de menor densidad como se indicó en apartados anteriores.

Como ya se ha mencionado, los resultados de DSC en el primer ciclo de calentamiento de los materiales con sepiolitas fueron los mismos que en el resto de materiales, sin embargo en el tercer ciclo se presentó un leve desdoblamiento del pico de fusión en el material con un 10% en peso de almidón y un 1% en peso de sepiolitas que se volvió más acusado en el material con un 20% en peso de almidón y un 1% en peso de sepiolitas. El desdoblamiento del pico sólo se presentó en el tercer ciclo del DSC de los materiales sólidos con sepiolitas inyectados y de los materiales celulares con sepiolitas espumados en baño de silicona.

En las gráficas 4.74, 4.75, 4.76 y 4.77 se muestran lo gráficos del primer y tercer ciclo de DSC para los materiales con 10 y 20% de almidón comparando los efectos de la presencia de sepiolitas.

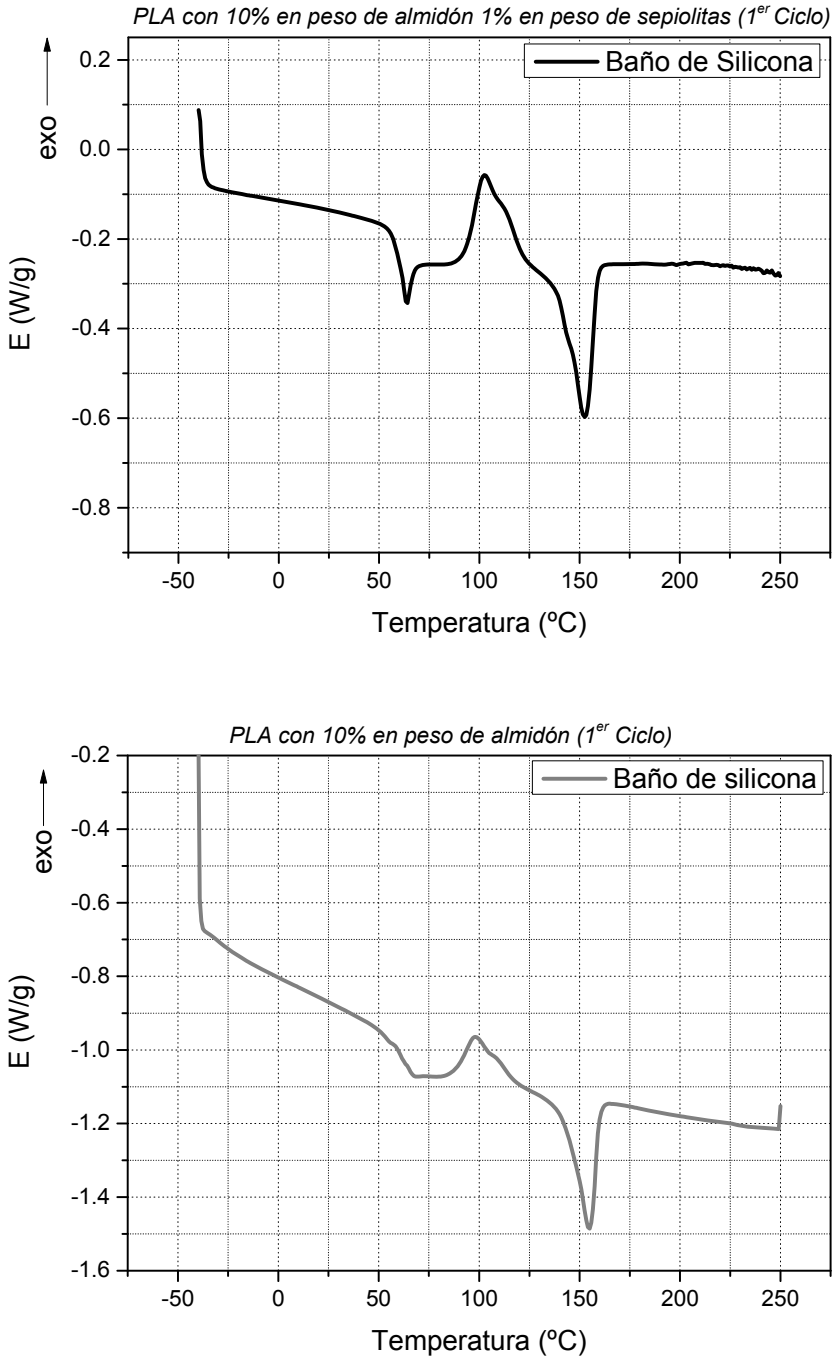


Figura 4.74. Gráficos del 1er ciclo del ensayo de DSC de los materiales celulares de PLA con un 10% en peso de almidón y 1% en peso de sepiolitas (arriba) y sin sepiolitas (abajo) tras el espumado en baño de silicona

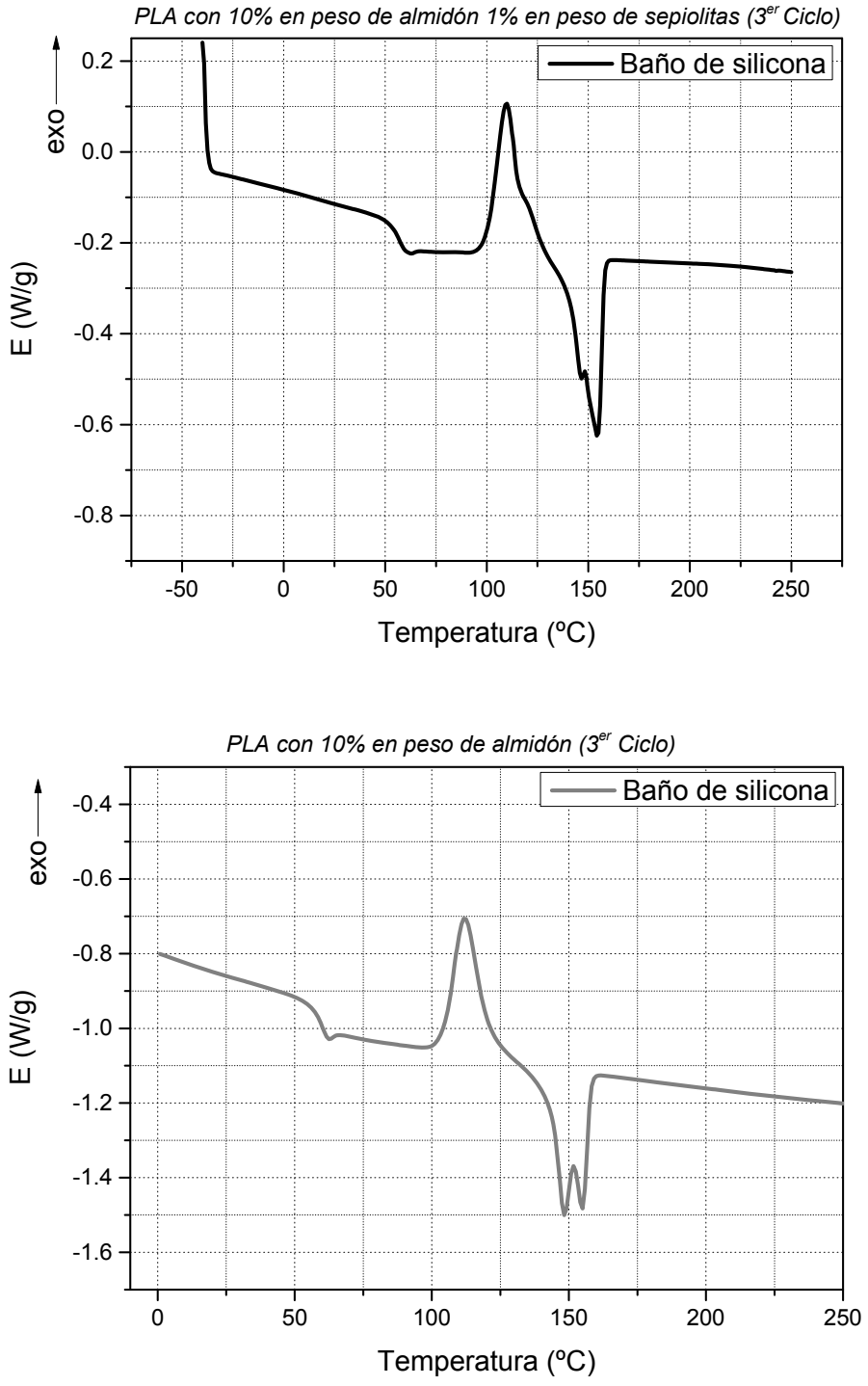


Figura 4.75. Gráficos del 3er ciclo del ensayo de DSC de los materiales celulares de PLA con un 10% en peso de almidón y 1% en peso de sepiolitas (arriba) y sin sepiolitas (abajo) tras el espumado en baño de silicona

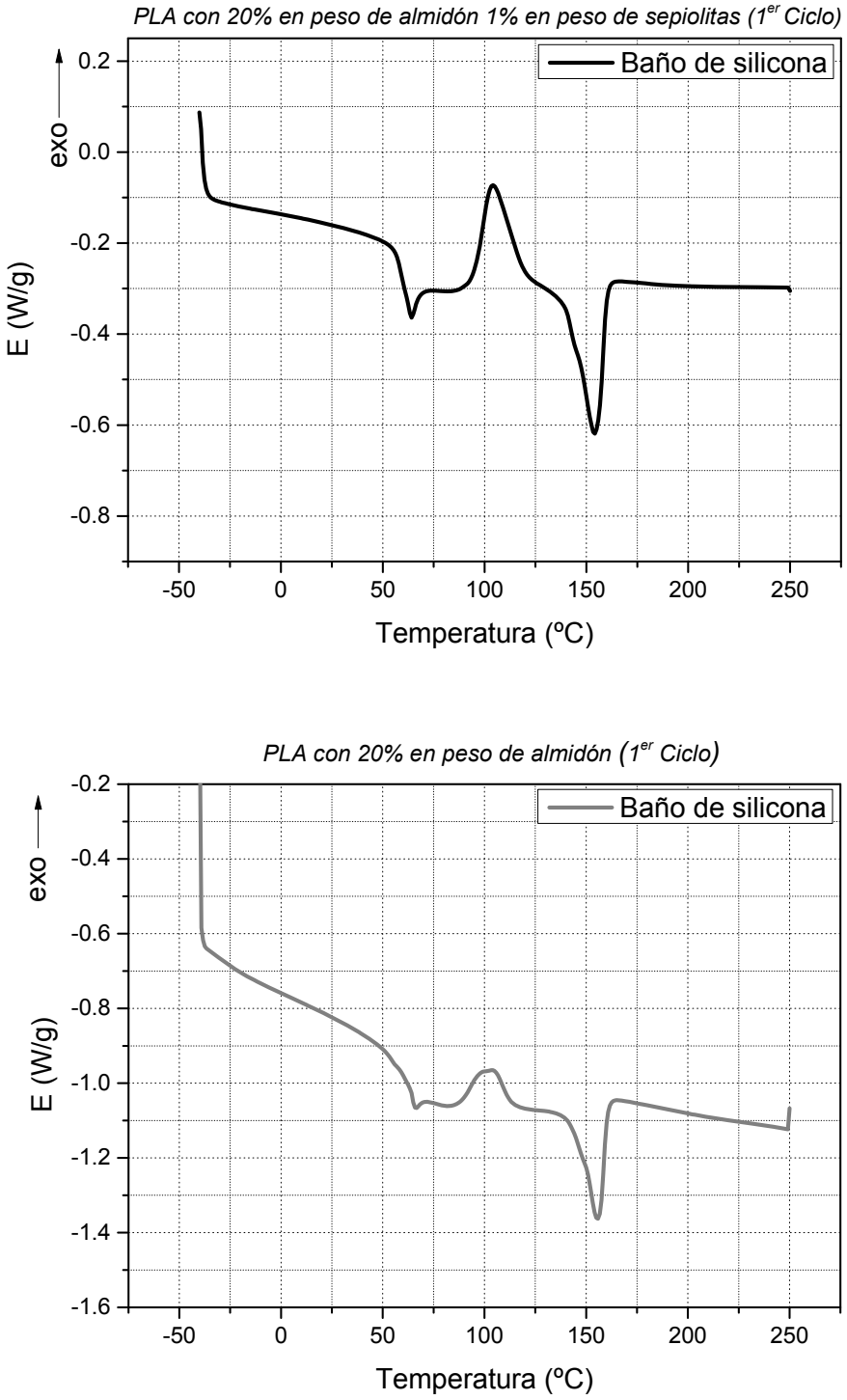


Figura 4.76. Gráficos del 1er ciclo del ensayo de DSC de los materiales celulares de PLA con un 20% en peso de almidón y 1% en peso de sepiolitas (arriba) y sin sepiolitas (abajo) tras el espumado en baño de silicona

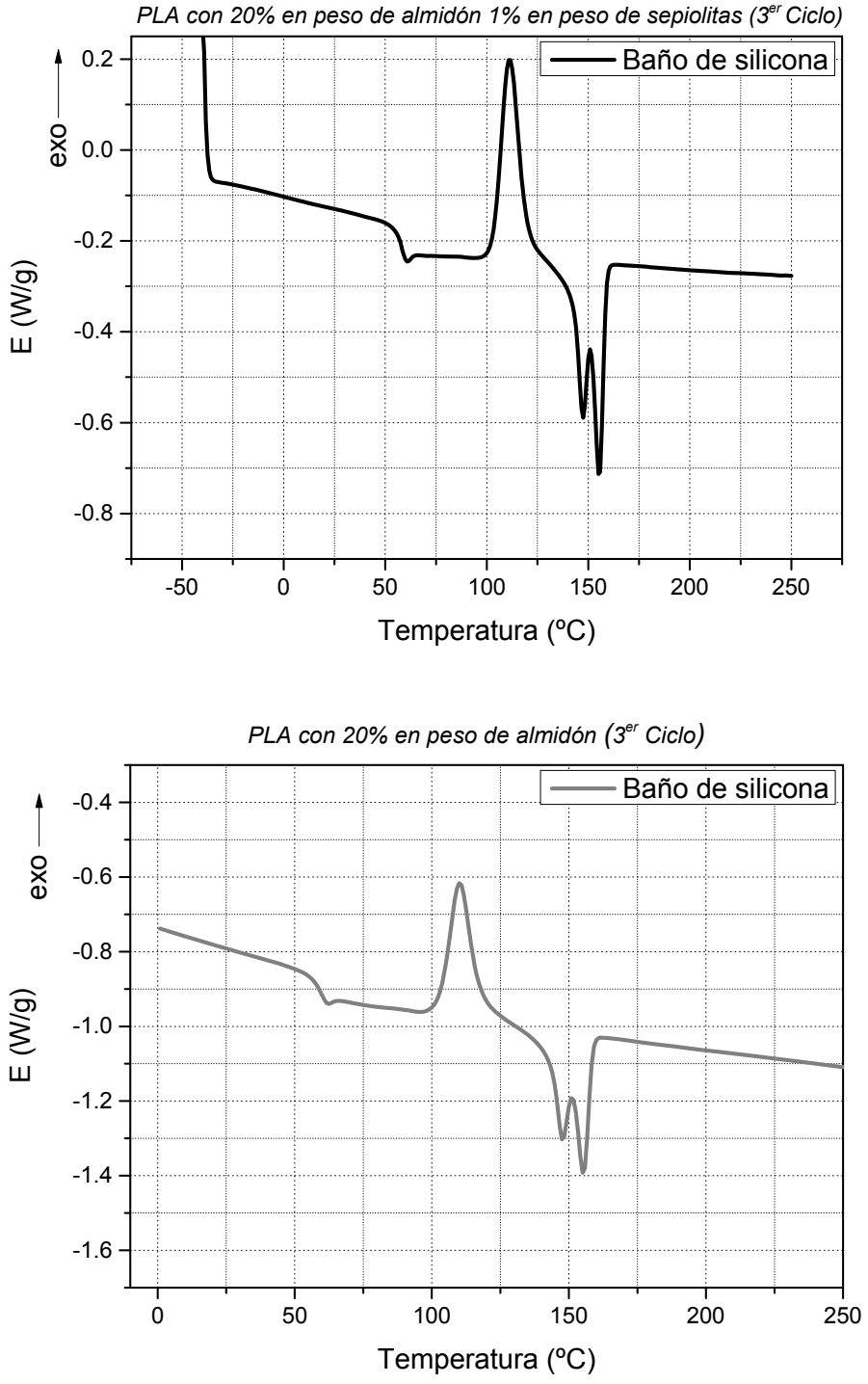


Figura 4.77. Gráficos del 3er ciclo del ensayo de DSC de los materiales celulares de PLA con un 20% en peso de almidón y 1% en peso de sepiolitas (arriba) y sin sepiolitas (abajo) tras el espumado en baño de silicona

Como se puede apreciar en los gráficos correspondientes al tercer ciclo, aparece un pico de fusión a una temperatura de 147 ºC. Este nuevo pico se debe a un tipo diferente de cristalización que se produce en el PLA bajo determinadas condiciones. El pico a 155 ºC está presente en todos los materiales y corresponde a la forma cristalina $\alpha$, la más estable y la que funde a mayor temperatura. El nuevo pico que corresponde a la forma $\beta$, la cual se obtiene por una transición desde la $\alpha$ a bajo ciertas condiciones de temperatura (entre 130 y 140 ºC), y presenta una menor temperatura de fusión (17). La presencia del almidón parece favorecer la formación de la forma $\beta$ durante el tercer ciclo, sin embargo la incorporación de las sepiolitas parece disminuir la formación de este tipo de cristales en favor de la forma $\alpha$. Este fenómeno haría que para un mismo contenido de cristalinidad los materiales con sepiolitas presentase un mejor comportamiento frente a la temperatura.

Como ya se ha visto las condiciones de procesado de los materiales afectan de manera muy importante a las propiedades térmicas. En la tabla 4.20 se muestran los valores de temperatura de transición vítrea (Tg), temperatura de fusión (Tm) y porcentaje de cristalinidad del PLA puro y con carga de almidón en tres situaciones distintas: tras la disolución de $CO_2$ con el material aun sin expandir, tras el espumado en el baño de silicona y tras la expansión en el horno de aire forzado.

| Formulación | Etapa de procesado | Tg (ºC) | Tm (ºC) | Xc (%) |
|---|---|---|---|---|
| PLA | Autoclave | 57.27 | 154.68 | 27.23 |
| | Baño | 61.71 | 151.77 | 0.20 |
| | Horno | 63.56 | 153.75 | 39.66 |
| PLA con 10% de Almidón | Autoclave | 57.94 | 155.48 | 31.96 |
| | Baño | 62.56 | 154.27 | 10.40 |
| | Horno | 61.32 | 154.90 | 33.61 |
| PLA con 20% de Almidón | Autoclave | 66.55 | 155.23 | 35.80 |
| | Baño | 61.77 | 154.94 | 1.66 |
| | Horno | 64.22 | 155.10 | 28.68 |
| PLA con 30% de Almidón | Autoclave | 57.31 | 154.25 | 34.91 |
| | Baño | 60.86 | 154.29 | 5.90 |
| | Horno | 60.96 | 155.49 | 32.60 |

Tabla 4.20. Resultados de los ensayos de DSC en los materiales celulares con matriz de PLA y carga de almidón nativo

Nuevamente las diferencias en las temperaturas de transición vítrea y de fusión son mínimas, sin embargo encontramos que las cristalinidades en los materiales que fueron espumados en el horno se han mantenido muy parecidas a las del material tras la disolución del $CO_2$, las espumas que se obtuvieron en el baño de silicona han reducido su cristalinidad hasta generar un material casi por completo amorfo. Esto se debe a que aunque tanto el horno como el baño estaban a temperaturas por encima de la de fusión, la conductividad térmica de la silicona es mucho mayor que la del aire, calentado los materiales más rápido y de manera más homogénea. De esta manera

durante la etapa de expansión en el baño la fase cristalina sí que se fundió. Los materiales espumados en el baño de silicona se enfriaron en un baño de agua fría mientras que los materiales espumados se dejaron enfriar a temperatura ambiente. De este modo los materiales espumados en el baño se enfriaron mucho más rápido lo que evitó la recristalización del material.

En la tabla 4.21 se recogen los resultados del DSC de los materiales con sepiolitas tras el espumado en el baño de silicona y en el horno de aire forzado.

| Formulación | Etapa de procesado | Tg (ºC) | Tm (ºC) | Xc (%) |
|---|---|---|---|---|
| PLA con 10% de Almidón y 1% de sepiolitas | Baño | 57.91 | 152.37 | 7.21 |
| | Horno | 60.11 | 155.96 | 32.20 |
| PLA con 20% de Almidón y 1% de sepiolitas | Baño | 58.66 | 153.69 | 1.01 |
| | Horno | 57.08 | 157.01 | 29.97 |

Tabla 4.21. Resultados de los ensayos de DSC en los materiales celulares con matriz de PLA y carga de almidón nativo y sepiolitas

La tendencia observada en los valores de cristalinidad de la tabla 4.21 es la misma que la encontrada en los materiales compuestos únicamente por PLA y almidón. No se aprecian cambios significativos por la incorporación de las sepiolitas, ni en las temperaturas de los picos; ni en la temperatura de transición vítrea y tampoco en los porcentajes de cristalinidad. Aunque no se puede descartar que la presencia de sepiolitas genere diferencias en la velocidad de cristalización del PLA.

### 4.3.3. Resumen y discusión de los resultados obtenidos en los materiales en base PLA

En esta sección se han caracterizado y estudiado las propiedades de los materiales compuestos con matriz polimérica de PLA y carga de almidón y sepiolitas. Estos materiales se seleccionaron por su origen natural, biodegradabilidad y biocompatibilidad. Las propiedades térmicas y mecánicas del PLA lo convierten en uno de los mejores polímeros bioderivados para sustituir los polímeros convencionales sin perder prestaciones en los productos finales.

La puesta a punto de los procesos de fabricación permitió obtener probetas inyectadas tanto del polímero puro como de los materiales compuestos. Dichas probetas no presentaron indicios de degradación (color amarillento y parduzco por la degradación del almidón nativo) y al mismo tiempo presentaron las adecuadas proporciones entre carga y polímero con una buena homogeneidad, como revelaron la medida de la densidad y las imágenes de SEM.

En los resultados del SEM también se observó la falta de compatibilidad entre el almidón y el PLA, lo cual se confirmó con los ensayos de FTIR donde no se apreciaron interacciones químicas entre la carga y el polímero.

Los resultados de los ensayos de DSC mostraron un aumento de la cristalinidad del polímero con el aumento del contenido de almidón, a su vez dicha cristalinidad fue incrementar en cada etapa del procesado alcanzando la máxima cristalinidad tras la disolución del $CO_2$. Por otra parte el uso de sepiolitas pareció inhibir el crecimiento de la cristalinidad. El aumento de la cristalinidad tiene como efecto positivo un incremento del módulo de Young de los materiales y un mejor comportamiento del material frente a la temperatura, atenuando el reblandecimiento del material por encima de la temperatura de transición vítrea, sin embargo resulta problemático para alcanzar bajas densidades al fabricar espumas.

Se consiguió poner a punto el método para disolver $CO_2$ en los materiales mediante el estudio de la solubilidad del $CO_2$ en el polímero y el cálculo de los coeficientes de absorción, los cuales presentaron un ligera tendencia a disminuir con el aumento del contenido de almidón.

El análisis de las propiedades mecánicas de los materiales sólidos se realizó mediante ensayo de flexión a tres puntos y en los ensayos de DMA (también de flexión a tres puntos), se observó un aumento de la rigidez de los materiales conforme se aumentaron el contenido de almidón y consecuente cristalinidad.

Se emplearon dos métodos para la expansión de los materiales: en un horno de aire forzado y en un baño de silicona. Los resultados de espumado en el horno fueron muy inferiores a los del baño debido a la baja transferencia térmica entre las probetas y el aire. En el baño pese a obtenerse mejores resultados los materiales celulares presentaron densidades relativas elevadas debido a la elevada cristalinidad de las probetas y su geometría (excesivo espesor). Los ensayos de DSC ayudaron a explicar estos resultados mostrando que durante el espumado en el baño de silicona permitió fundir parte de la fase cristalina ayudando al material a expandir.

El análisis de imagen de las micrografías de SEM mostró que la presencia del almidón pese a hacer más homogénea la estructura celular tuvo un efecto negativo sobre la nucleación; no así las sepiolitas que presentaron un enorme efecto nucleante en el material con un 10% de almidón y un 1% de sepiolitas. Por lo tanto el uso combinado del almidón y las sepiolitas generó un material con mejores propiedades a todos los niveles respecto al polímero base.

Queda añadir que los materiales desarrollados en este trabajo han tratado de envolver un amplio rango de aplicaciones, el principal motivo es que al tratarse de materiales medioambientalmente amigables resulta de gran interés su uso para sustituir los materiales convencionales.

Un de las aplicaciones que podría involucrar a todos los materias la encontramos en los implantes quirúrgicos. Todos los materiales usados pueden ser empleados en este tipo de técnicas (incluido el EVA), y en los últimos años los materiales como el PLA y el PHB han recibido una mayor atención ya que posibilitan la creación de implantes bioabsorbibles. Estos implantes son metabolizados por el organismo una vez cumplida su función por lo que no requieren una nueva intervención para ser retirados.

Esta aplicación se está estudiando en la actualidad en nuestros materiales basados en PLA por colaboradores en Brasil, los cuales han realizado ensayos en ratones y los resultados preliminares fueron buenos, con ausencia de rechazo y bajas

respuestas inflamatorias. En la figura 4.78 se muestran fotografías se la cirugías que se realizaron para la colocación y retirada de los implantes.

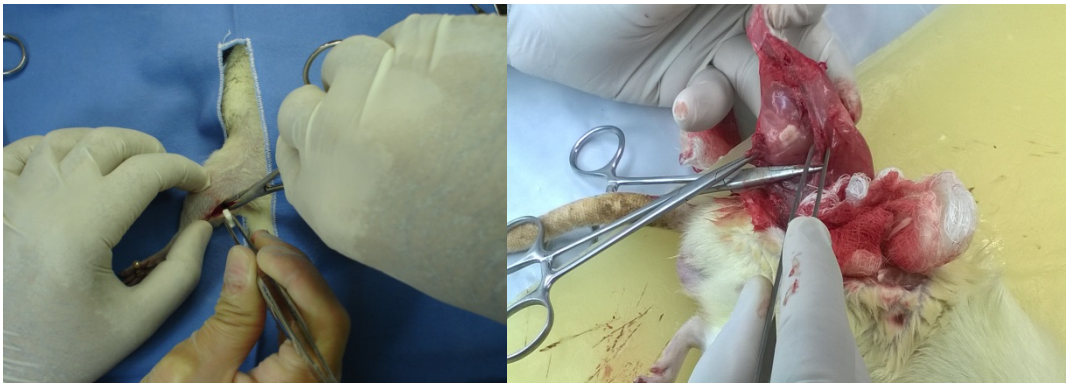

Figura 4.78. Fotografías de las cirugías en ratones blancos de los implante de PLA: momento de la realización del implante (izquierda) y momento de la retirada del implante (derecha)

Esto abre a su vez la puerta al uso de los materiales en distintas aplicaciones como material sanitario: tapones para los oídos, catéteres, recipientes, jeringuillas y una amplia variedad de productos desechables que podrían fabricarse con los materiales desarrollados convirtiéndolos en desechos biodegradables.

En otras áreas como la del envasado o el embalaje también es posible encontrar aplicaciones a estos materiales. Aunque a priori el precio del polímero, como ya se comentó en el capítulo 2, pueda parecer un problema en este otro tipo de aplicaciones la realidad es que el precio por kilogramo se ha abaratado enormemente en los últimos años y esta tendencia parece que va a continuar de este modo. Así pues desde la fabricación de film hasta la producción de bandejas de alimentos, pasando por las botellas de plástico o los vasos desechables la introducción de los materiales bioderivados y biodegradables ayudará a reducir la huella de carbono de los productos finales.

En los materiales basados en EVA y en PHB también está previsto realizar este tipo de ensayos ya que son susceptibles de ser utilizados en este tipo de aplicaciones.

## 4.4. Caracterización de los materiales en base PHB

El proceso de fabricación de los materiales basados en PHB fue radicalmente distinto al de los anteriores. En este apartado se ha usado la técnica de lixiviación para generar biomateriales celulares con una estructura de celda abierta. Para estos materiales la investigación se centró en la modificación de la estructura celular mediante la modificación de la morfología de la fase lixiviada, de esta manera la matriz polimérica es la misma para cada todos los materiales obtenidos, no habiéndose preparado ningún tipo de material compuesto.

Las diferencias entre los diferentes materiales vienen dadas por la variación de la morfología de la carga lixiviada y su proporción. A lo largo de este apartado se analizará como la variación de estos parámetros afecta a la estructura y propiedades de los materiales.

### 4.4.1. Caracterización de las materias primas y los precursores sólidos en base PHB

A continuación se presentan los resultados de la caracterización de las materias primas y de los precursores sólidos. Esta caracterización se centró en analizar el estado de las materias primas previamente a ser producidos los precursores y a comprobar las propiedades y el estado de los materiales sólidos que se fabricaron, validadando de esta manera que los materiales obtenidos eran satisfactorios en lo referente a la homogeneidad y contenido de carga. Dado que la matriz era de un compuesto biodegradable es preciso evitar que se altere durante la fabricación.

#### 4.4.1.1. Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido nos aportó información importante de la temperatura de fusión del polímero y su comportamiento térmico, así como del estado inicial de la historia térmica del polímero debía a los procesos de producción. La medida se realizó sobre un fragmento de un pellet del polímero de 10 mg. El ensayo de calorimetría diferencial de barrido del polímero inicial se llevó a cabo tal y como se indica en la tabla 4.22.

| Ciclos | Intervalos de temperatura (ºC) | Velocidad de calentamiento (ºC/min) | Atmósfera |
|---|---|---|---|
| Calentamiento | -40 a 200 | 10 | $N_2$ |
| Isoterma | 200 | - (3 min) | $N_2$ |
| Enfriamiento | 200 a -40 | 20 | $N_2$ |
| Calentamiento | -40 a 200 | 10 | $N_2$ |

Tabla 4.22. Programa de tiempos y temperaturas de los ensayos de calorimetría diferencial de barrido de los materiales basados en PHB

En la figura 4.79 se muestra el resultado del ensayo de DSC llevado a cabo en el PHB Biomer® P226.

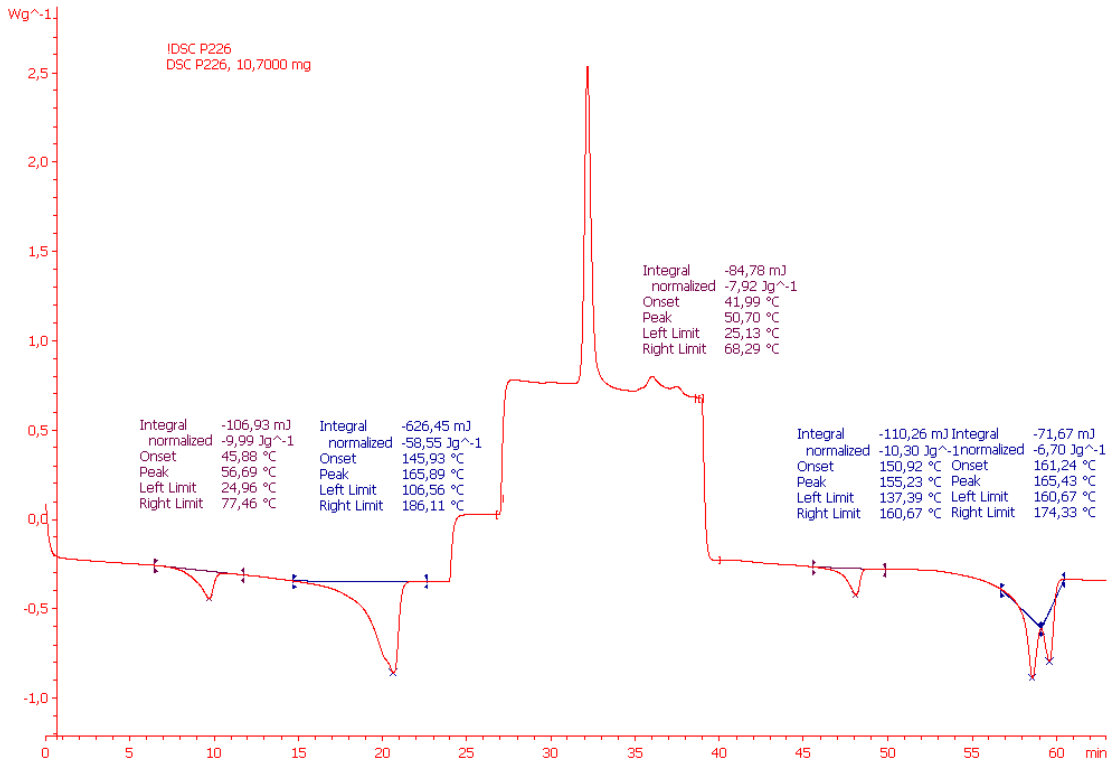


Figura 4.79. Calorimetría diferencial de barrido del PHB Biomer® P226

Como se puede observar en la figura 4.79 en el primer calentamiento aparecen dos picos de fusión a 56.69 ºC y a 165.89 ºC de los cuales el segundo, tras borrar la historia térmica, se desdobla en dos, uno a 155.39 ºC y el otro a 165.26 ºC.

El PHB es un polímero altamente cristalino, esto confiere al polímero una elevada rigidez, por esta razón sus grados comerciales presentan en su composición agentes plastificantes, de esta manera el PHB resulta más sencillo de procesar y adquiere mayor flexibilidad en su comportamiento mecánico. El primer pico corresponde, por lo tanto, a la fusión del plastificante contenido en la formulación de la matriz polimérica, mientras que el segundo pico corresponde a la fusión del PHB. El pico principal que aparece durante el enfriamiento corresponde a la cristalización del polímero tras la fusión. El desdoblamiento del segundo pico de fusión seguramente es debido a la aparición de una población cristalina diferente con una temperatura de fusión en torno a 155 ºC

#### 4.4.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

En los precursores sólidos compuestos de NaCl y PHB se empleó el análisis termogravimétrico para comprobar la composición de los materiales y la homogeneidad de las obleas fabricadas por termoconformado.

En estos materiales celulares producidos por lixiviación de una de las fases la homogeneidad del precursor es fundamental para obtener el material celular, un exceso de carga dará lugar a una zona sin consistencia, ya que no habrá polímero y al disolverse la sal el material será inconsistente careciendo de integridad estructural. Por otro lado un exceso de polímero generará que las partículas de NaCl queden encapsuladas evitando que se disuelvan y e impidiendo la obtención del material celular.

Para la comprobación de la homogeneidad de los materiales se muestrearon las obleas obtenidas por termoconformado, tomando muestras del material en tres puntos, salvo en el precursor con un 70% de NaCl con tamaño de partícula entre 125 y 160 μm que por ser el primero en analizarse se muestreo en 4 puntos. Siguiendo el radio del precursor se tomó una muestra del centro, otra del borde y otra en el medio del radio de la oblea, las zonas de muestreo se numeraron de 1 hasta 3 (hasta 4 en el primer material medido) empezando desde el centro, en la figura 4.80 se muestra un esquema indicando de donde se tomaron las muestras.

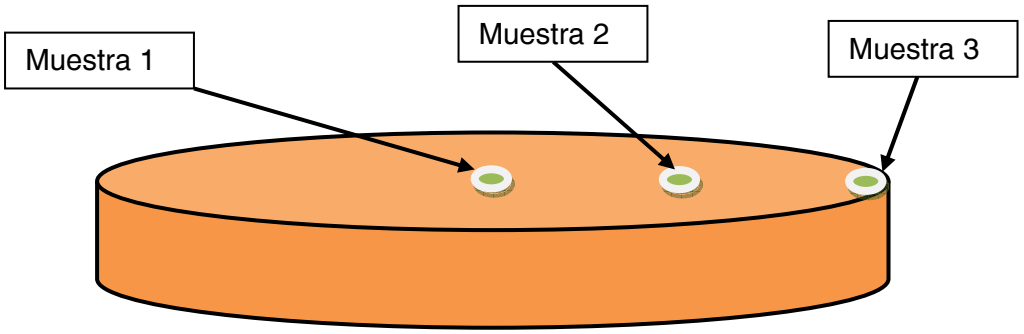


Figura 4.80. Esquema de las zonas de muestreo para los ensayos de TGA de las probetas de los materiales basados en PHB

La figura 4.81 recoge los resultados del análisis termogravimétrico del material con un 70% de NaCl y el tamaño de partícula más pequeño. Durante este ensayo toda la materia orgánica del material se calcina quedando únicamente como residuo la carga inorgánica (NaCl), este valor del residuo nos indica el porcentaje de NaCl que había en la muestra ensayada.

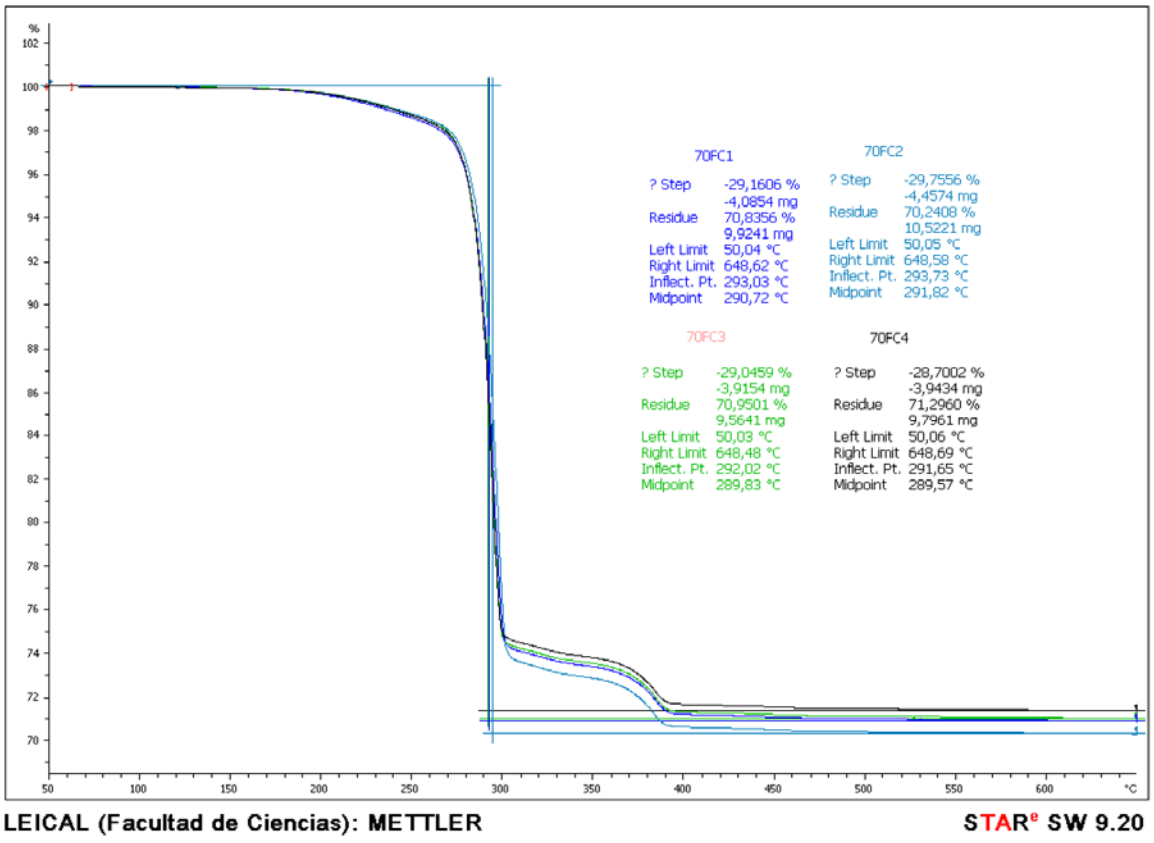


Figura 4.81. Análisis termogravimétrico del precursor con 70% de NaCl y tamaño de partícula entre 125 y 160 µm

En la figura anterior se puede observar que existe una buena homogeneidad al no haber dispersión en los resultados de las medidas a lo largo de toda la oblea, con una composición esperada del material. Los resultados obtenidos con el resto de formulaciones y con ambas granulometrías, como se puede ver en las gráficas de las figuras 4.82, 4.83, 4.84 y 4.85, fueron similares en todos los materiales, la desviación de los resultados de análisis de la composición de los diferentes materiales fabricados no fue significativa. No se observan diferencias debidas al tamaño de partícula o al contenido de NaCl.

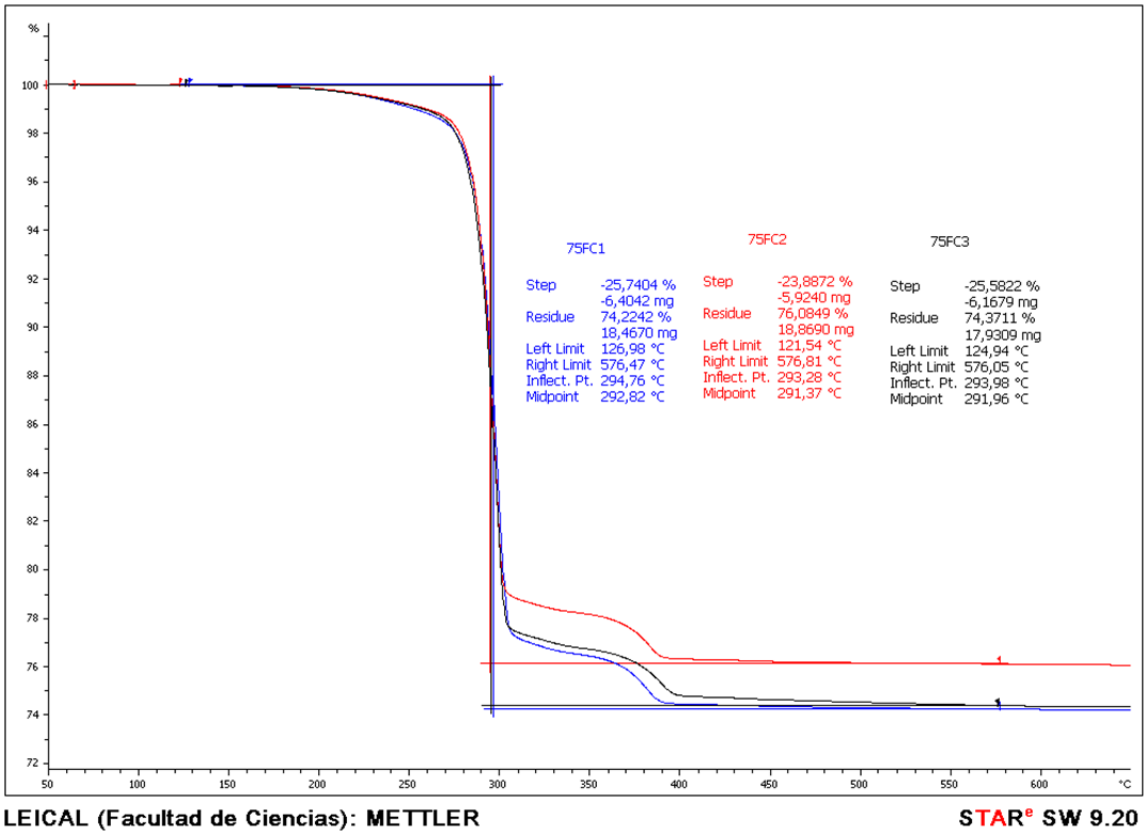


Figura 4.82. Análisis termogravimétrico del precursor con 75% de NaCl y tamaño de partícula entre 125 y 160 µm

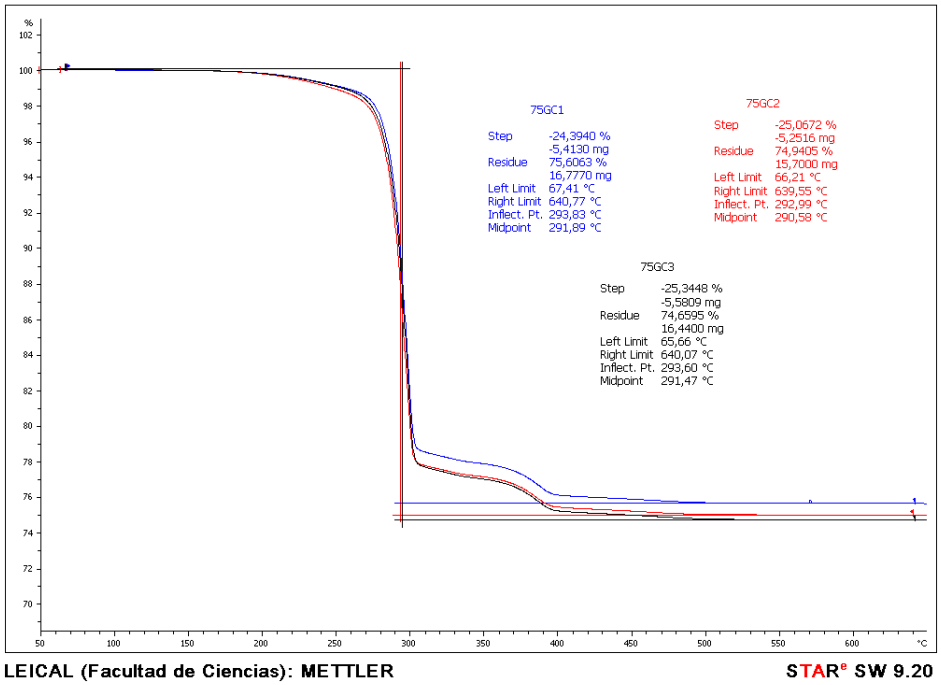


Figura 4.83. Análisis termogravimétrico del precursor con 75% de NaCl y tamaño de partícula entre 160 y 250 µm

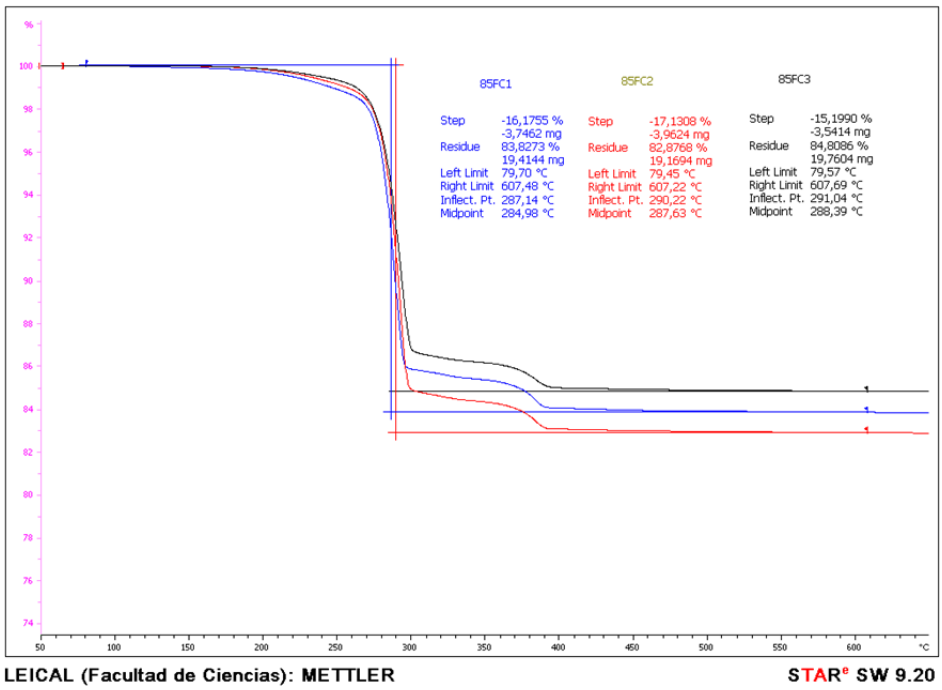


Figura 4.84. Análisis termogravimétrico del precursor con 85% de NaCl y tamaño de partícula entre 125 y 160 µm

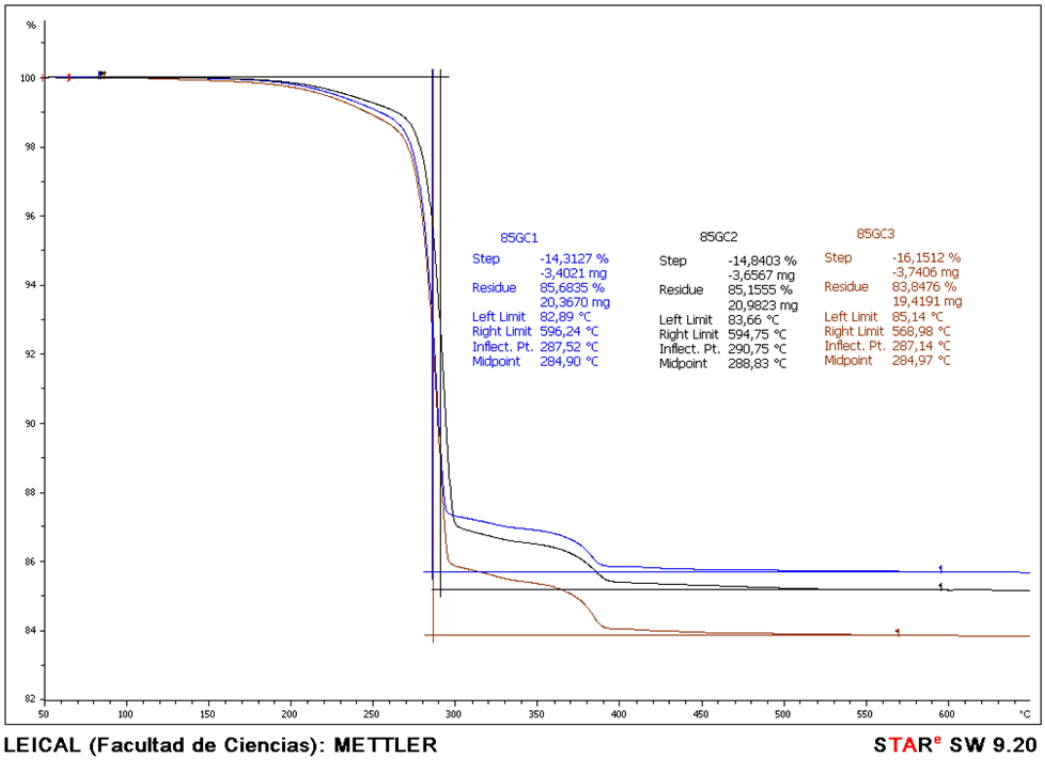


Figura 4.85. Análisis termogravimétrico del precursor con 85% de NaCl y tamaño de partícula entre 160 y 250 µm

La etapa de mezclado en el molino de bolas es la más crítica del proceso de fabricación para lograr un material homogéneo. En esta etapa el único parámetro que podemos controlar es el tiempo de agitación. En un intento por optimizar el proceso de fabricación se prepararon materiales con el 85% de NaCl y ambos tamaños de partícula, acortando el tiempo en el molino de bolas a 3 horas desde las 6 horas usadas en la fabricación del resto de materiales. En La figura 4.86 se resumen los resultados del análisis termogravimétrico de estos precursores.

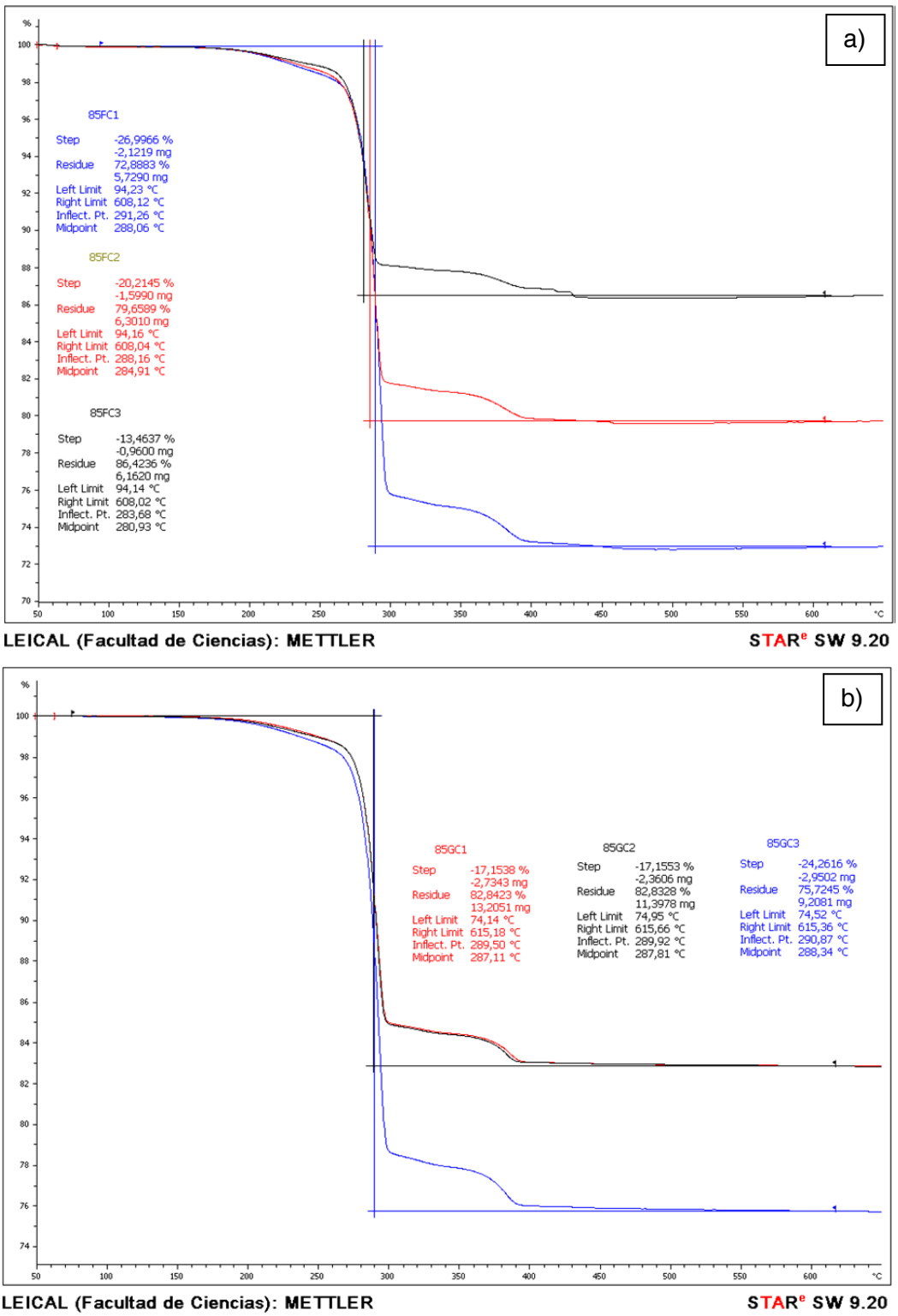


Figura 4.86. Análisis termogravimétrico de los materiales con un 85% de NaCl para un mezclado de 3 horas en el molino de bolas: a) con tamaño de partícula entre 125 y 160 μm; b) con tamaño de partícula entre 160 y 250 μm

Como se puede ver en la figura anterior, la reducción del tiempo de mezcla tuvo como consecuencia la pérdida de la homogeneidad de los precursores.

La tabla 4.23 sumariza los resultados del TGA hechos en cada zona de las obleas de los diferentes materiales, en ella se puede ver como los materiales fabricados con un menor tiempo de mezclado presenta una notable pérdida de homogeneidad. Otros parámetros como la granulometría o el contenido de NaCl no afectan a la homogeneidad de los materiales sólidos.

| Material | Contenido de NaCl en el borde (%) | Contenido de NaCl en la zona intermedia (%) | Contenido de NaCl en el centro (%) | Desviación estándar |
|---|---|---|---|---|
| 70FC | 70.8 | 70.2 | 70.9 | 0.4 |
| 70GC | 71 | 71 | 72.6 | 0.9 |
| 75FC | 74.2 | 76.1 | 74.4 | 1 |
| 75GC | 75.6 | 74.9 | 74.7 | 0.5 |
| 80FC | 79.7 | 79.3 | 80.7 | 0.7 |
| 80GC | 79.9 | 80.2 | 81 | 0.6 |
| 85FC | 83.8 | 82.9 | 84.8 | 1 |
| 85GC | 85.7 | 85.1 | 83.8 | 0.9 |
| 85FC (con tiempo de mezclado reducido) | 72.9 | 79.7 | 86.4 | 6.8 |
| 85GC (con tiempo de mezclado reducido) | 82.8 | 82.8 | 75.7 | 4.1 |

Tabla 4.23. Resultados de los análisis termogravimétricos de los precursores sólidos de los materiales basados en PHB

### 4.4.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El uso de la espectroscopía en este caso estuvo orientado principalmente al control de la degradación del polímero por los efectos del proceso de fabricación. En la figura 4.87 se muestra el espectro del polímero Biomer® P226 en su estado inicial.

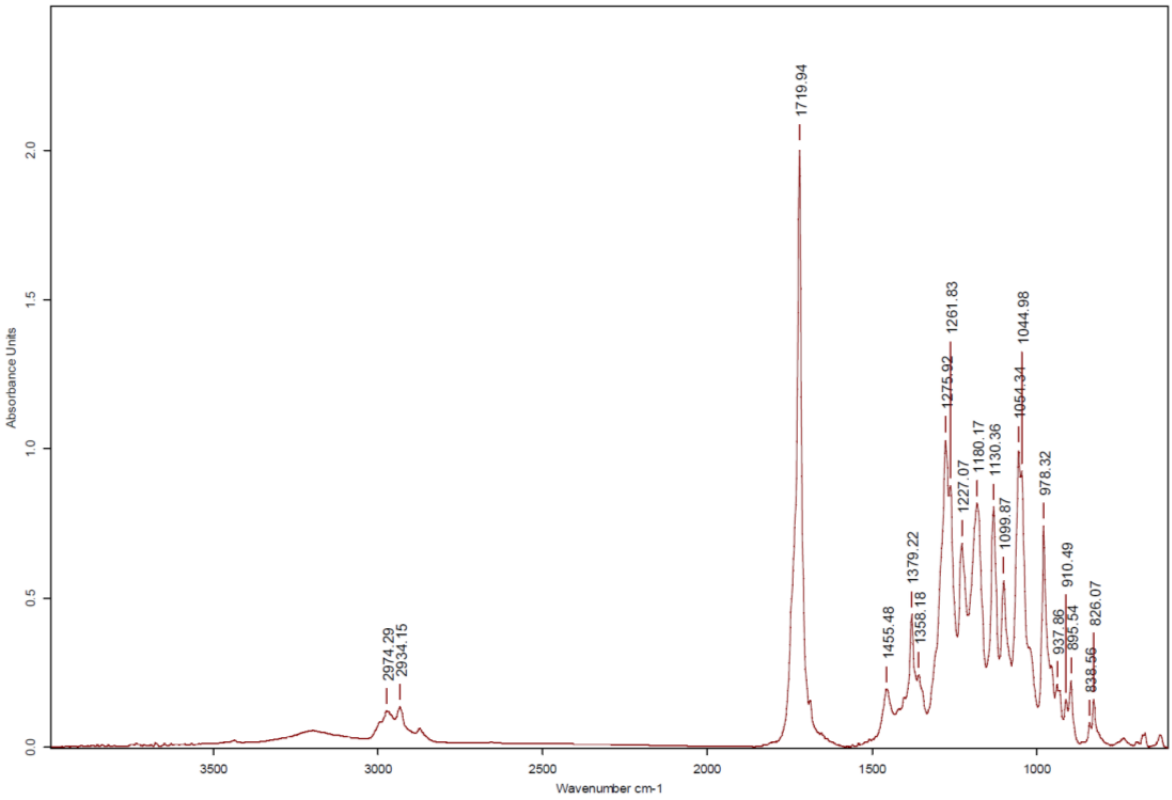


Figura 4.87. FTIR del PHB Biomer® P226

Tras el termoconformado de los materiales se volvió a realizar una medida de los materiales. La figura 4.88 establece la comparación entre los espectros del polímero sin procesar y el polímero del precursor con un 70% de NaCl y tamaño de partícula 125-160 µm.

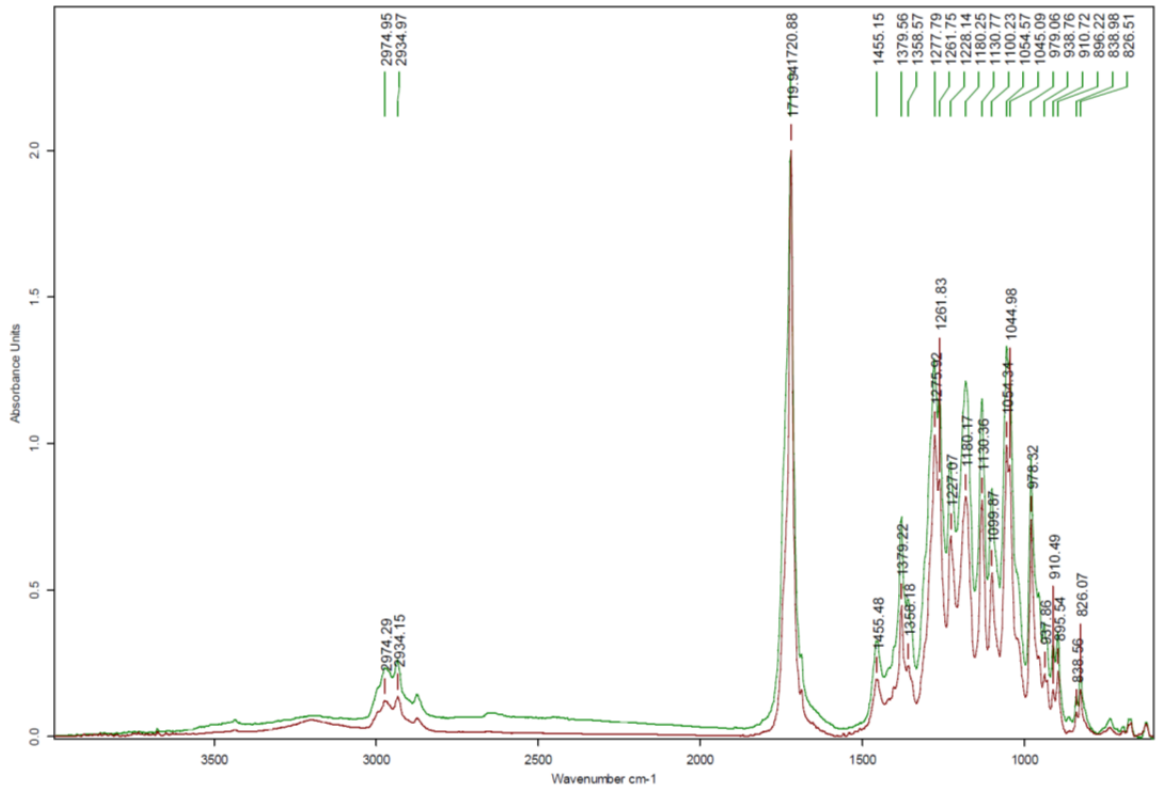


Figura 4.88. Comparación de los espectros de FTIR del PHB Biomer® P226 y del polímero del precursor con un 70% de NaCl y tamaño de partícula 125-160 µm

En la figura anterior se observa que no se produce la desaparición, ni la disminución de la intensidad relativa de ninguno de los picos característicos del polímero de partida. Por lo que no existe una degradación significativa de la matriz polimérica hasta este punto del proceso ni interacción química entre la carga y el polímero.

### 4.4.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En unas etapas previas del proceso de fabricación, las materias primas fueron modificadas mediante una molienda (ver sección 3.2.2). El PHB fue micronizado enfriándolo en nitrógeno líquido para rigidizarlo y hacer posible molerlo en un molino de aspas. El estado del polímero tras la micronización se observó mediante SEM (figura 4.89). De la misma manera se estudió el NaCl y en las imágenes de SEM de la figura 4.90 se puede observar la morfología de las partículas de NaCl obtenidas tras la molienda y el tamizado.

La molienda del polímero dio lugar a un tamaño de partícula por debajo de las de la sal, aproximadamente entre 25 y 100 µm, lo cual facilitó el mezclado proporcionado así una mejor homogeneidad en los materiales. Por otro lado el proceso de tamizado separó los diferentes tamaños de grano de manera efectiva, dejando sólo partículas con un diámetro dentro del rango deseado. El buen control de los tamaños de partícula de la sal en última instancia permitirá controlar el tamaño de celda de los materiales celulares.

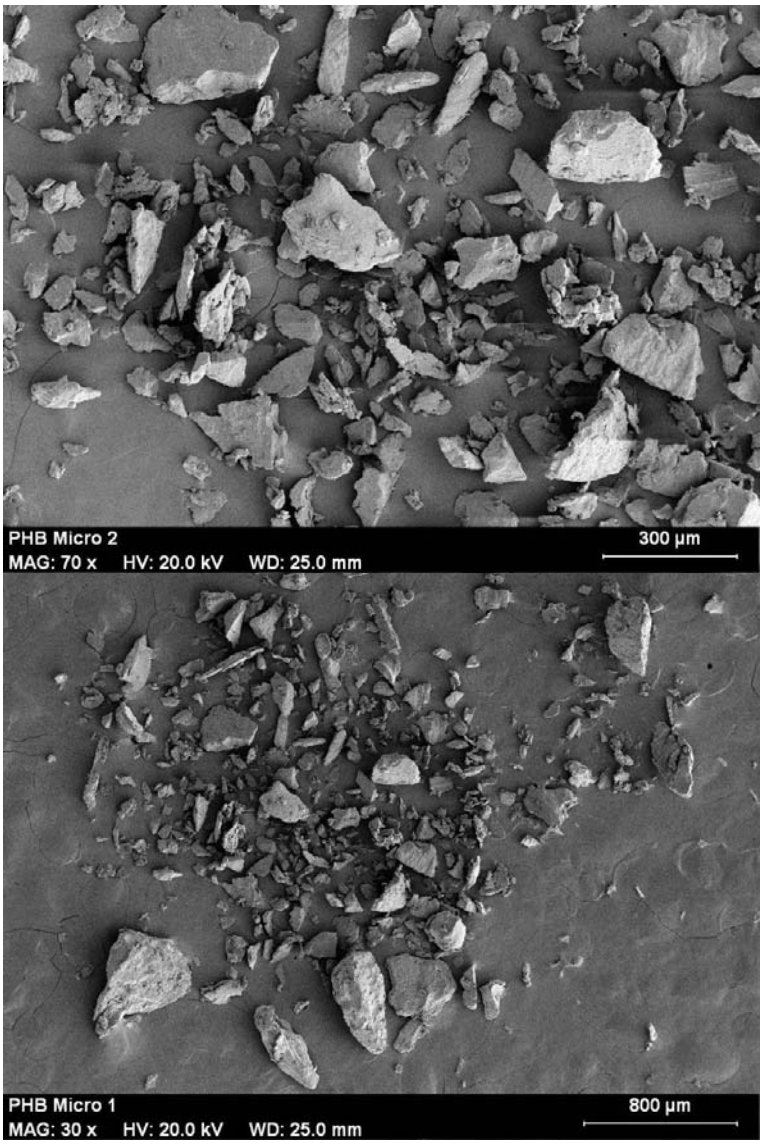


Figura 4.89. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del PHB micronizado a diferentes aumentos

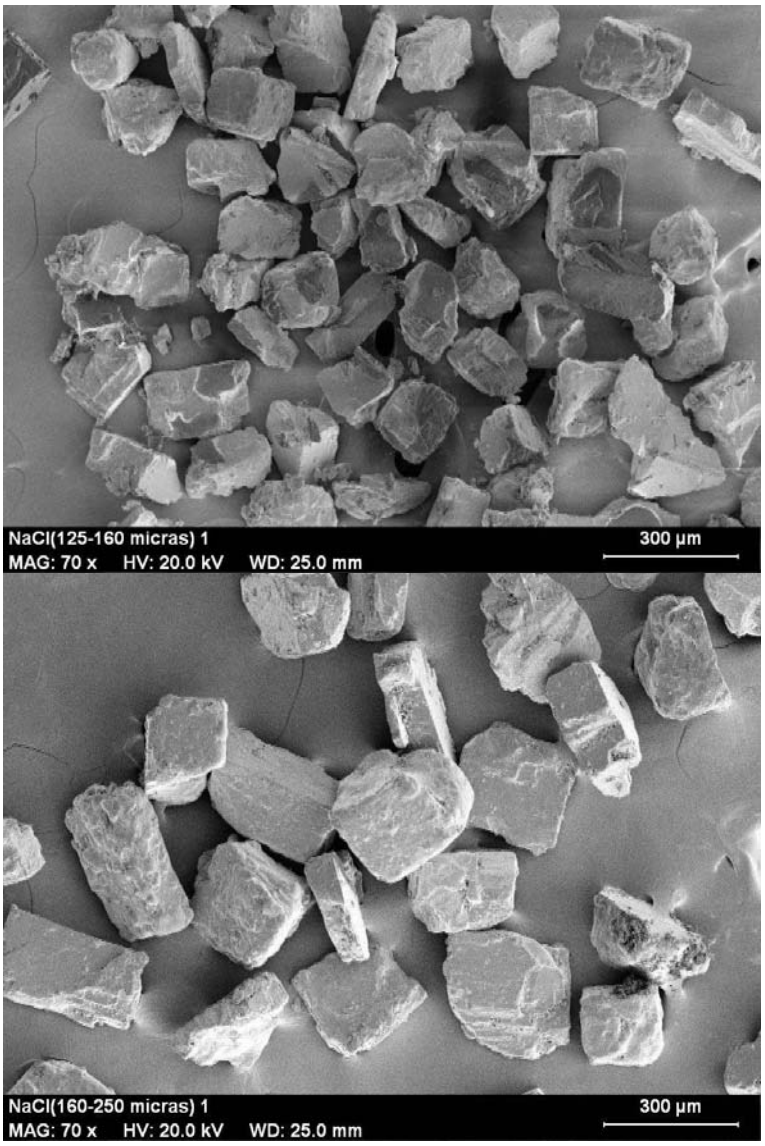


Figura 4.90. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del NaCl tamizado: arriba) partículas entre 125 y 160 µm; abajo) partículas entre 160 y 250 µm

Los precursores sólidos se fracturaron en nitrógeno líquido y también se examinaron mediante técnicas de SEM. La figura 4.91 ilustra que aparentemente el material es homogéneo. Las partículas de la carga se encuentran embebidas en el polímero muy cerca unas de las otras, lo cual hace esperar que las celdas puedan quedar interconectadas tras el proceso de lixiviación. También se observa que no se han producido cambios en el tamaño de las partículas de sal a causa de la presión o los cambios de temperatura.

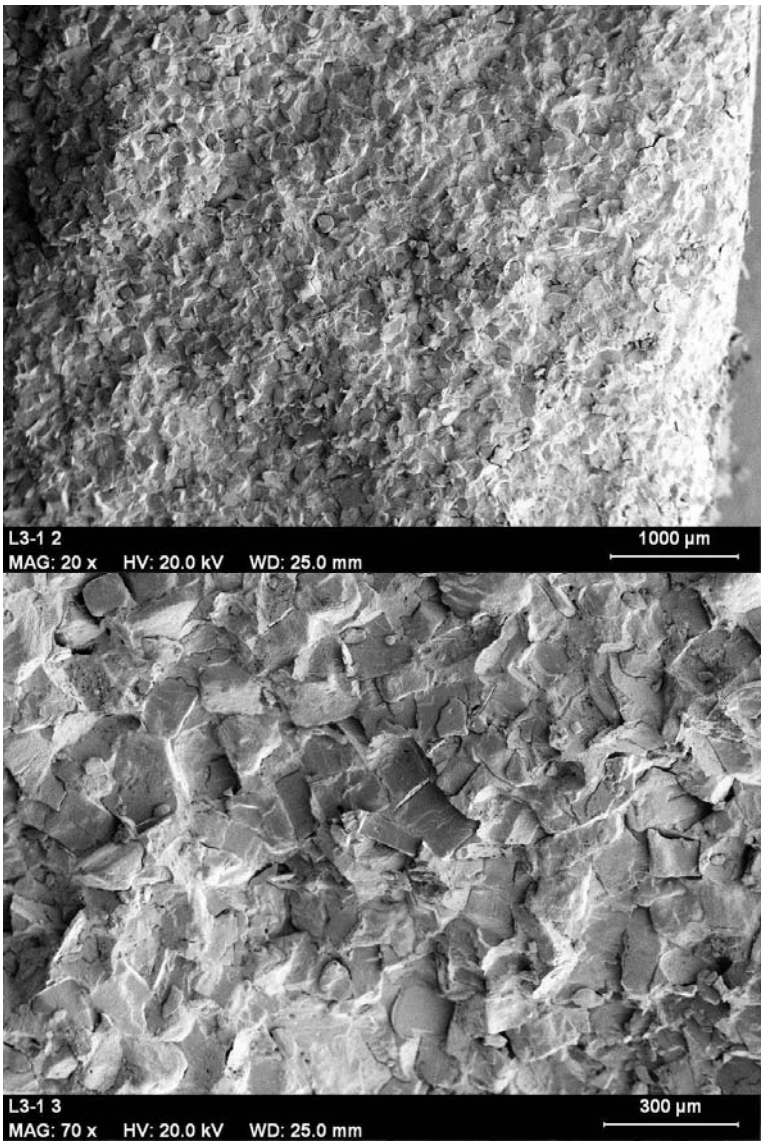


Figura 4.91. Imágenes de SEM a diferentes aumentos de los precursores sólidos del material con 70% de NaCl y tamaño de partícula entre 125 y 160 µm

En la imagen inferior de la figura 4.91 se puede ver con mayor detalle el estado del precursor, el material se ha compactado adecuadamente sin que se formen burbujas en la matriz polimérica, ni huecos entre la carga y el polímero. Esto hace esperar que el tamaño de las celdas del material celular se condicione únicamente por el tamaño de las partículas de la carga, contando además con una distribución homogénea de las mismas.

#### 4.4.1.5. Ensayo mecánico de compresión a bajas velocidades de deformación

Los ensayos de compresión a bajas velocidades de deformación se realizaron en una máquina de ensayos universal (Instron modelo 5500R6025) a una velocidad constante de deformación de 0.1 $s^{-1}$ hasta una deformación máxima del 75 % de la altura inicial de la muestra. Las probetas ensayadas fueron atemperadas previamente durante 48 horas, en la misma sala en la que se realizaron los ensayos, a una temperatura y humedad controladas de 23 ºC y 50% respectivamente.

La geometría de las probetas ensayadas era de prismas cuadrados de 30 mm de lado y 5 mm de altura. Los datos obtenidos de estos ensayos fueron el módulo de Young, el esfuerzo y la deformación de fluencia, y la energía absorbida para un 50% de deformación. El equipo proporciona dichos datos mediante curvas de esfuerzo frente a deformación como la representada en la figura 4.92.

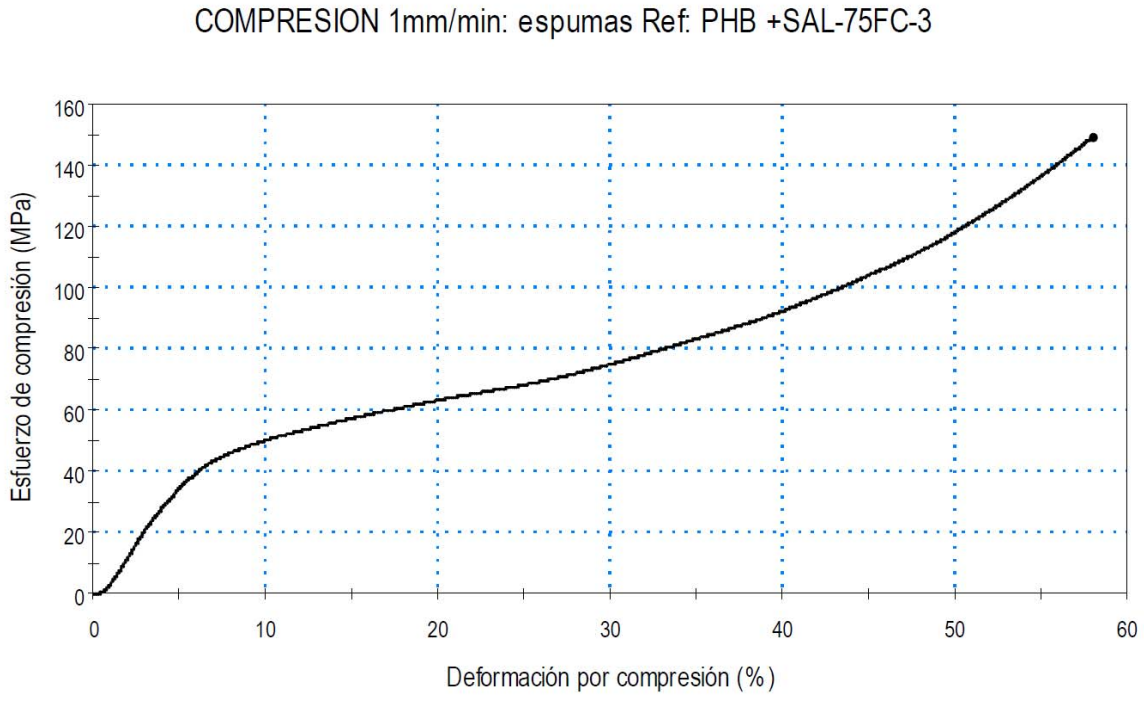


Figura 4.92. Curva esfuerzo-deformación del precursor con un 75% de NaCl con tamaño de partícula entre 125 y 160 µm

El ensayo de compresión a bajas velocidades de deformación de la figura 4.11 se realizó en un precursor con un 75% de NaCl y tamaño de partículas entre 125 y 160 µm. En los niveles más bajos de deformación (<2%) nos encontramos dentro de la zona de comportamiento elástico del material; en esta parte de la gráfica la relación entre el esfuerzo y la deformación es lineal y el valor de la pendiente de esta zona sumnistra el valor del módulo de Young del material. En la tabla 4.24 se recogen los valores del módulo de Young de los precursores junto con el valor del módulo de una probeta de PHB puro.

| Material | Módulo de Young (MPa) |
|---|---|
| Puro | 447.32 |
| 70FC | 649.50 |
| 70GC | 705.73 |
| 75FC | 819.67 |
| 75GC | 744.47 |
| 80FC | 775.13 |
| 80GC | 765.9 |
| 85FC | 872.7 |
| 85GC | 860.3 |

Tabla 4.24. Valores del módulo de Young de los ensayos de compresión a bajas velocidades de deformación en los precursores

Como es esperable, en los resultados de esta tabla se observa como con el aumento del contenido de NaCl de los materiales se incrementa también el módulo de Young, y ello se debe al aumento de rigidez adquirido por la presencia de la carga. El módulo es ligeramente mayor en los materiales con menor tamaño de partículas,

seguramente debido a que el menor tamaño de los cristales de NaCl reparte los esfuerzos a través del material de manera más efectiva.

Una vez sobrepasado el límite elástico comienzan a actuar los mecanismos de deformación plástica del material. Los valores característicos de esta zona viene marcados por el parámetro esfuerzo de fluencia, que se corresponde con el primer máximo local de la zona de deformaciones permanentes. En la tabla 4.25 están recogidos los valores del esfuerzo de fluencia y de la deformación de fluencia obtenidos en estos ensayos realizados sobre los precursores.

| Material | Esfuerzo de fluencia (MPa) | Deformación de fluencia (%) |
|---|---|---|
| Puro | 31.36 | 9.51 |
| 70FC | 37.16 | 7.36 |
| 70GC | 33.72 | 5.87 |
| 75FC | 43.54 | 6.99 |
| 75GC | 36.78 | 5.97 |
| 80FC | 28.03 | 4.83 |
| 80GC | 29.19 | 4.28 |
| 85FC | 20.64 | 2.68 |
| 85GC | 19.43 | 2.57 |

Tabla 4.25. Valores del esfuerzo de fluencia y la deformación de fluencia de los ensayos de compresión a bajas velocidades de deformación en los precursores

Como se puede observar por los valores de la tabla 4.25, el comportamiento reportado en el esfuerzo de fluencia es de un aumento con el incremento de la cantidad de carga mineral hasta llegar al 75%, de aquí en adelante el esfuerzo de fluencia comienza a disminuir. Esto se debe a que para contenidos de carga menores del 75%, el polímero aún esta cohesionado formando una estructura continua que consigue repartir el esfuerzo a través de la carga. Con contenidos mayores de carga el polímero

no está cohesionado y pierde su integridad bajo esfuerzos menores. La deformación de fluencia se reduce progresivamente con el aumento de la carga debido a que el material pierde toda su elasticidad, pasando a comportarse de manera completamente plástica.

En la tabla 4.26 se recogen los valores de la energía absorbida por los materiales sólidos para una deformación del 50%. Se observa que los compuestos con un 70 y un 75% de NaCl son capaces de absorber mayor cantidad de energía incluso que el material puro, sin embargo a partir de este punto en los materiales con mayor cantidad de sal la cantidad de energía desciende rápidamente debido a la reducida cantidad de polímero en el material que hace más difícil que se mantenga cohesionado. Por otro lado no se aprecian diferencias significativas por el tamaño de partícula del NaCl en ninguna de las formulaciones.

| **Material** | **Energía absorbida$_{50\%}$ (KJ/m$^3$)** |
|---|---|
| Puro | 2622.38 |
| 70FC | 2910.36 |
| 70GC | 2847.17 |
| 75FC | 3233.14 |
| 75GC | 2824.27 |
| 80FC | 2364.51 |
| 80GC | 2375.58 |
| 85FC | 1334.89 |
| 85GC | 1354.01 |

Tabla 4.26. Valores de la Energía Absorbida para un 50% de deformación de los ensayos de compresión a bajas velocidades de deformación en los precursores

### 4.4.2. Caracterización de los materiales celulares en base PHB

Tras realizar el proceso de lixiviación y el secado, se da paso a la caracterización del material celular. En esta parte se comprobarán la estructura y propiedades de los materiales celulares asegurándonos de que la última parte del proceso ha dado lugar a los resultados esperados.

#### 4.4.2.1. Determinación de la densidad

La densidad de los materiales celulares de PHB obtenidos por lixiviación se determinó de manera geométrica, pesando y midiendo el volumen de las probetas de 30 mm de lado y 5 mm de espesor. Esta densidad calculada se comparó con la calculada teóricamente según la regla de las mezclas.

Para el cálculo teórico de las densidades de los materiales celulares en primer lugar se calculó la densidad del precursor, como se muestra en la fórmula 4.16, de una manera muy similar a la empleada en el apartado 4.2.2.1:

$$\frac{1}{\rho_{precursor}} = \frac{X_{PHB}}{\rho_{PHB}} + \frac{X_{NaCl}}{\rho_{NaCl}} \qquad (4.16)$$

Siendo $X_{PHB}$ y $X_{NaCl}$ la fracción en masa de cada una de las materias primas en el precursor, $\rho_{PHB}$ y $\rho_{NaCl}$ las densidades de cada fase. Con el volumen conocido de las probetas se determinaron las masas de cada una dependiendo de su composición. A partir de estos datos se obtuvo la masa de las probetas de material celular a partir de la fórmula 4.17:

$$m_{material\ celular} = X_{PHB} \cdot m_{precursor} \qquad (4.17)$$

Con la masa de la probeta de material celular y su volumen se determinó la densidad. Las densidades teóricas y mediadas se recogen la tabla 4.27. En la cual se puede apreciar que los resultados de las medidas son muy cercanos a los esperados en todos los casos. En términos generales las densidades medidas son superiores a las calculadas teóricamente y ello es debido a una posible presencia de NaCl residual en el material.

| Material | Densidad Teórica ($kg/m^3$) | Densidad Medida ($kg/m^3$) |
|---|---|---|
| 70FC | 530 | 530 |
| 70GC | 530 | 540 |
| 75FC | 460 | 490 |
| 75GC | 460 | 480 |
| 80FC | 380 | 390 |
| 80GC | 380 | 400 |
| 85FC | 290 | 300 |
| 85GC | 290 | 290 |
| PHB | 1250 | 1250 |
| NaCl | 2160 | 2160 |

Tabla 4.27. Densidades de los materiales celulares basados en PHB

#### 4.4.2.2. Medida del contenido de celda abierta

La medida del contenido de celda abierta de los materiales celulares basados en PHB se realizó mediante un picnómetro de aire Eijkelkamp modelo 08.06 de Langer, diseñado para cumplir la norma ASTM D6226. La probetas medidas fueron los prismas cuadrados de 30 mm de lado y 5 mm de altura, tras el proceso de lixiviación. La medida en este equipo se realiza midiendo el volumen interior de la cámara con y sin la muestra. Con ambos valores se determina el volumen de la probeta

La picnometría en esto materiales se empleó como medida adicional para comprobar el contenido de celda abierta de los materiales celulares. Por los resultados del análisis termogravimétrico y lo observado en las imágenes de microscopía electrónica el contenido de celda abierta se encuentra en valores cercanos al 100%, correspondiente a un valor que nos indica la total eliminación del NaCl.

De este modo se realizó la medida sobre el material con un 70% de NaCl con tamaño de partícula entre 125 y 160 μm. Este material es el más susceptible de presentar celda cerrada por ser que menor contenido de sal posee y con un tamaño de partícula menor.

Los resultados de esta valoración dieron un contenido de celda abierta del 95%. Sin embargo debido al pequeño volumen de las probetas que se pudieron obtener para realizar esta medida el error de la misma es elevado, pese a ello el resultado obtenido es esperable y concuerda con los resultados de las otras técnicas de caracterización.

#### 4.4.2.3. Medida de la absorción de agua

Al tratarse de materiales celulares con alto contenido de celda abierta resultó de interés medir su capacidad para absorber agua. Esta medida se realizó de manera sencilla, sumergiendo los materiales celulares en agua destilada y pesando el aumento de masa a distintos intervalos de tiempo. El porcentaje de aumento de masa se calculó mediante la ecuación 4.18, donde $m_i$ representa la masa inicial del material y $m_f$ representa la masa del material tras haber absorbido agua.

$$Porcentaje\ de\ aumento\ de\ masa = \frac{m_f - m_i}{m_i} \cdot 100 \qquad (4.18)$$

Los valores obtenidos se han representado en el gráfico de la figura 4.93 en función del tiempo que estuvieron sumergidos en agua.

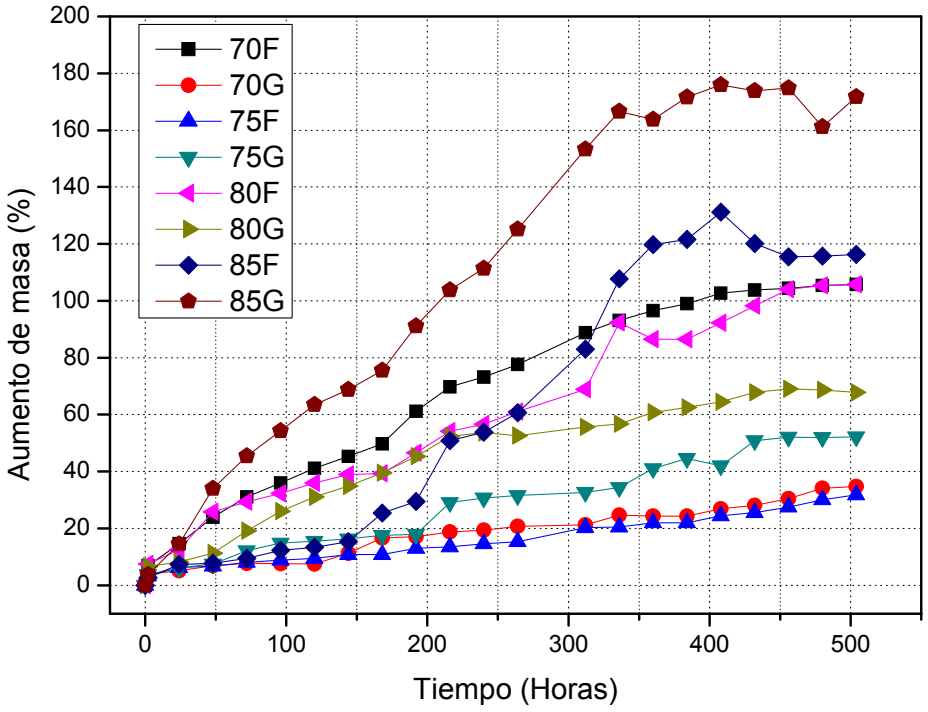


Figura 4.93. Aumento de masa frente al tiempo de los materiales celulares de PHB por la absorción de agua

Estos materiales celulares con celdas interconectadas se empapan rápidamente con el agua y ello implica aumentar su masa; este proceso no es lineal y al cabo de un tiempo este incremento de masa se va haciendo más lento al llenarse las cavidades de más difícil acceso, hasta que finalmente la masa se estabiliza. La tendencia es que cuanta menor es la densidad del material mayor absorción de agua presenta pudiendo llegar en el material con menor densidad y mayor tamaño de celda a aumentar un 170% de masa.

Para ilustrar mejor los resultados se representó el porcentaje de aumento de masa frentes a las formulaciones en el gráfico de la figura 4.94.

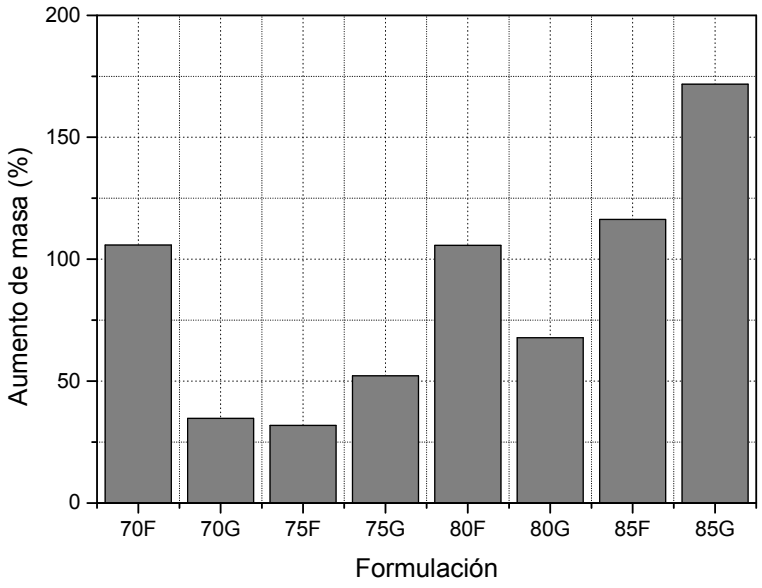


Figura 4.94. Porcentaje de aumento de masa frente a la formulación en los materiales celulares basados en PHB

En el anterior gráfico se puede observar que cuanta menor es la densidad del material celular mayor es el porcentaje de aumento de masa. Esto se debe que el material al tener una menor densidad posee mayor espacio en su seno para albergar el agua que entra por la presión hidrostática. El material con 70F (aquel que fue obtenido del precursor con un 70% de NaCl con tamaño de partícula entre 160 y 250 μm) es el que se desvía de esta tendencia, esto puede deberse a un defecto en el material como podría ser una oquedad en el núcleo de la probeta que se ensayó, y que diese lugar a que la probeta presentase una densidad diferente al resto del material de esta formulación, o puede ser debido a que en este material por la morfología de su estructura celular se hayan producido procesos de capilaridad que hayan permitido al material absorber una mayor cantidad de agua que los otros materiales de densidades similares.

### 4.4.2.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

En los materiales celulares los análisis mediante TGA se realizaron bajo las mismas condiciones que en los precursores. El objetivo de estos ensayos fue descartar la presencia de NaCl residual en los materiales. La presencia de residuo en estos ensayos significaría que el NaCl habría quedado encapsulado dentro de la matriz polimérica evitando que se disolviese en el agua. Este podría producirse por falta de homogeneidad en el material o por una cantidad demasiado baja de carga que no permitiese formar una estructura completamente interconectada.

Las muestras de material celular se obtuvieron de diferentes zonas para la homogeneidad. De este modo se realizaron medidas en una cara cortada con sierra, en una cara en contacto con el molde, una cara fractura en nitrógeno líquido y en el núcleo del material, en la figura 4.95 se muestra un esquema de los lugares de los que se obtuvieron las muestras.

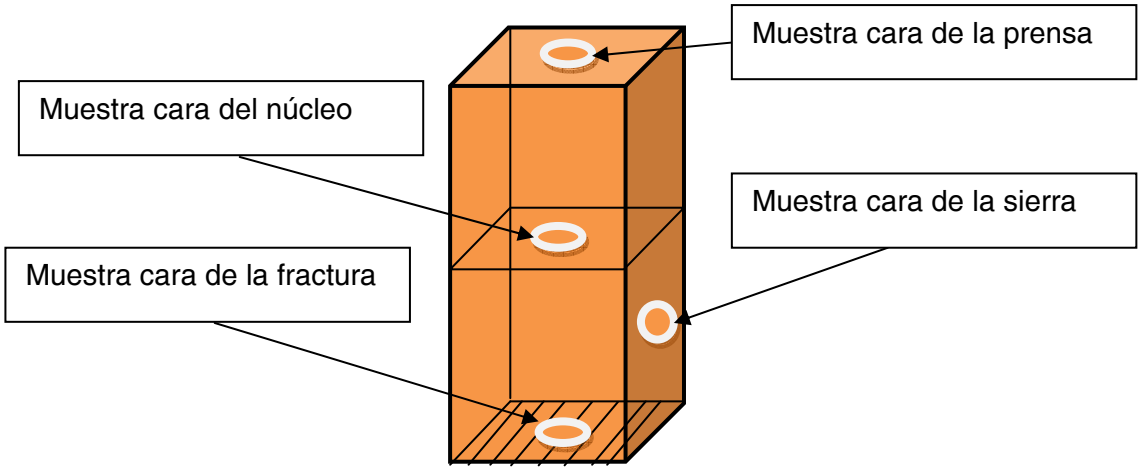


Figura 4.95. Esquema de los lugares de muestreo de las probetas de material celular basado en PHB para los ensayos de TGA

En las figuras 4.96, 4.97, 4.98 y 4.99 se muestran los resultados de los análisis termogravimétricos de algunos de los materiales celulares obtenidos.

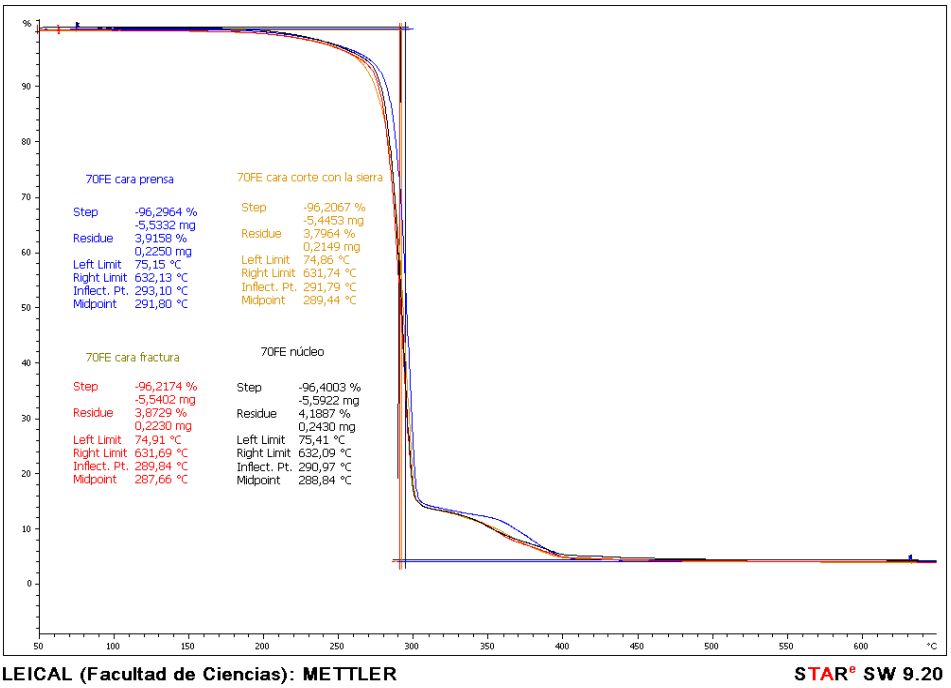


Figura 4.96. Análisis termogravimétricos de los materiales celulares basados en PHB con 70% de NaCl con tamaño de partícula entre 125 y 160 µm

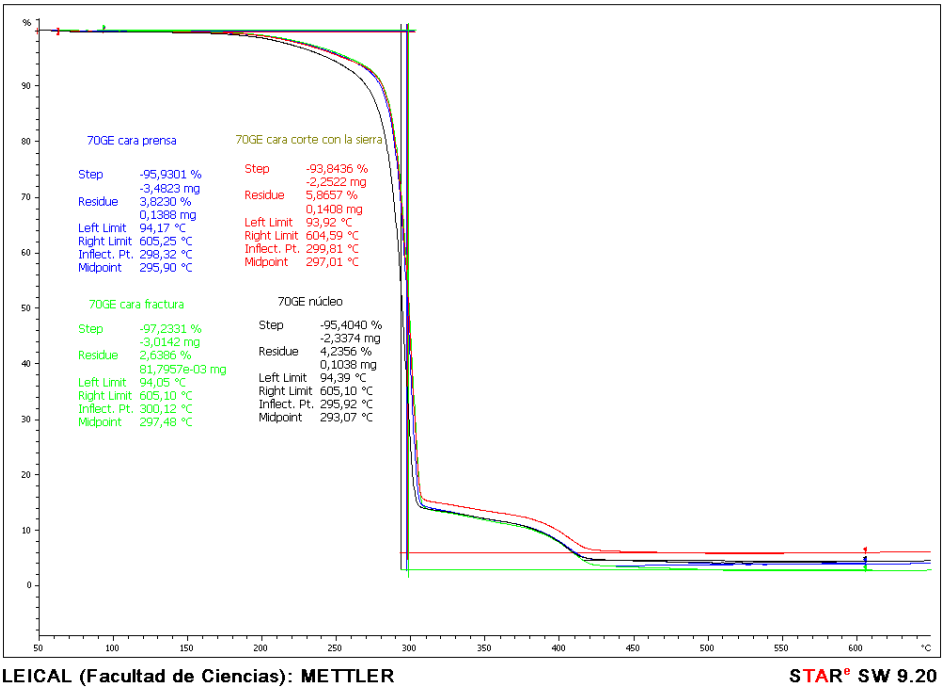


Figura 4.97. Análisis termogravimétricos de los materiales celulares basados en PHB con 70% de NaCl con tamaño de partícula entre 160 y 250 µm

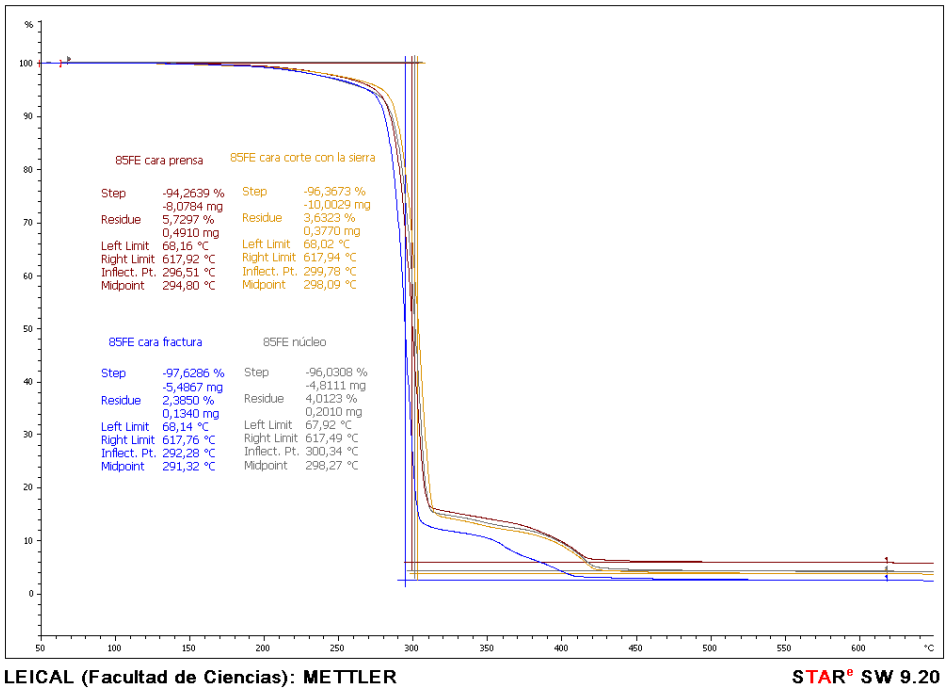


Figura 4.98. Análisis termogravimétricos de los materiales celulares basados en PHB con 85% de NaCl con tamaño de partícula entre 125 y 160 µm

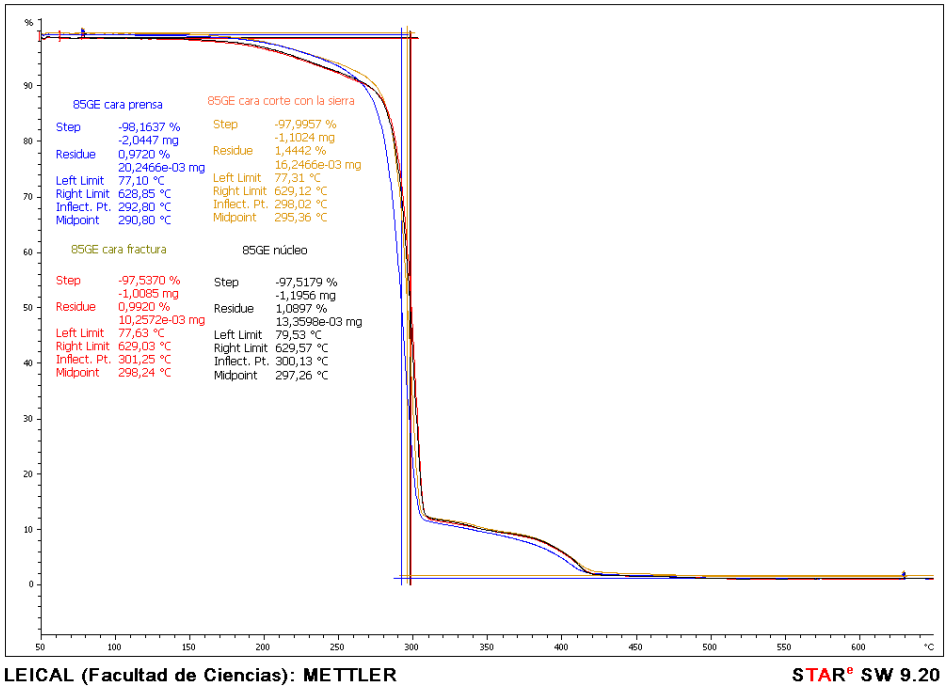


Figura 4.99. Análisis termogravimétricos de los materiales celulares basados en PHB con 85% de NaCl con tamaño de partícula entre 160 y 250 µm

Del mismo modo que con los precursores, se comprobó el efecto de la reducción del tiempo de mezcla en el molino de bolas sobre la homogeneidad y propiedades del material final. Para ello se efectúo el proceso de lixiviación en uno de los materiales preparados tras modificar este parámetro y se le realizó un análisis termogravimétrico. En la figura 4.100 se muestran las gráficas de este análisis.

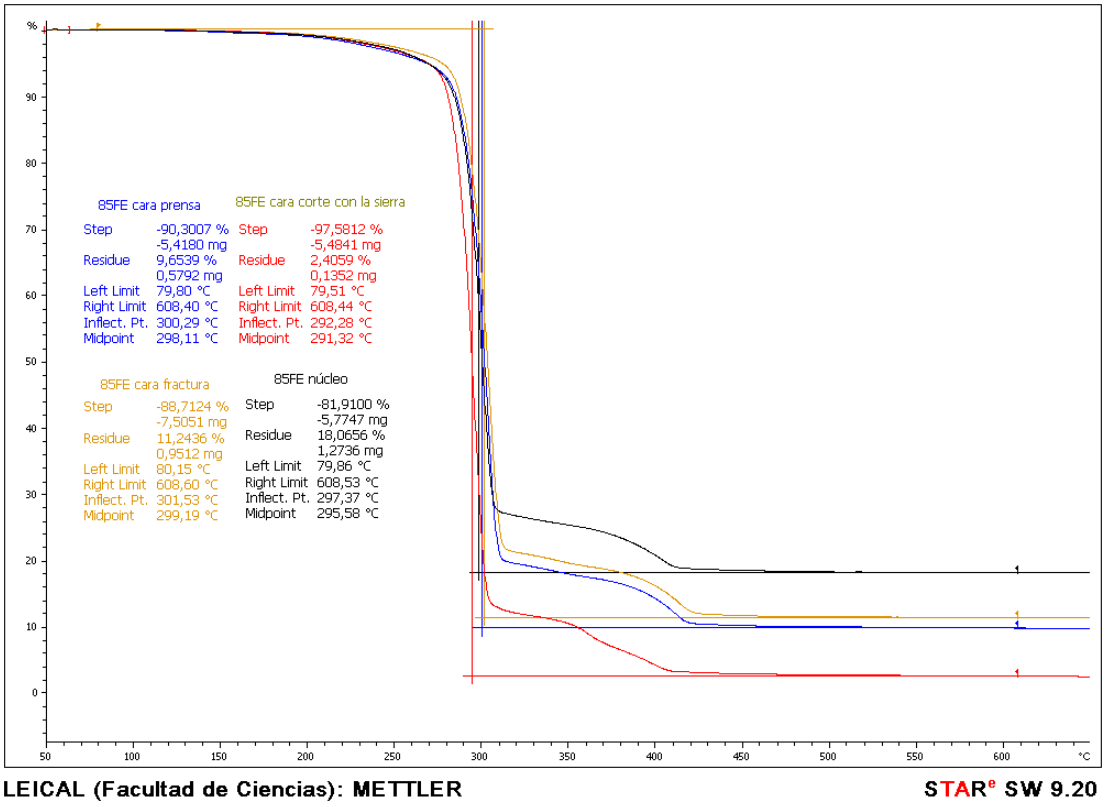


Figura 4.100. Análisis termogravimétricos de los materiales celulares basados en PHB con un 85% de NaCl con tamaño de partícula entre 125 y 160 µm

Los datos del análisis termogravimétrico de todos los materiales celulares se han recogido en la tabla 4.28, en estos resultados se puede observar que en todos ellos el cloruro de sodio se ha eliminado homogéneamente, las cantidades de la carga lixiviada residual son mínimas y constantes en todas las zonas de muestreo. Si bien no se ha logrado una eliminación total, estos resultados son indicativos de una buena interconectividad en las celdas de la estructura celular, ya que para que la sal pueda ser lixiviada por este método el material deber contar con un contenido de celda abierta cercano al 100%.

| Material | Contenido de NaCl en la cara del molde (%) | Contenido de NaCl en la cara cortada (%) | Contenido de NaCl en la cara fracturada (%) | Contenido de NaCl en el núcleo (%) | Desviación estándar |
|---|---|---|---|---|---|
| 70FE | 3.9 | 3.8 | 3.9 | 4.2 | 0.2 |
| 70GE | 3.8 | 5.9 | 2.6 | 4.2 | 1.3 |
| 75FE | 2.6 | 2.4 | 2.3 | 2.4 | 0.1 |
| 75GE | 3.1 | 3.2 | 3.9 | 2.9 | 0.5 |
| 80FE | 4.3 | 4 | 2.3 | 2.5 | 1 |
| 80GE | 4.9 | 2.8 | 3 | 4.7 | 1.1 |
| 85FE | 5.7 | 3.6 | 2.4 | 4 | 1.4 |
| 85GE | 1 | 1.4 | 1 | 1.1 | 0.2 |
| 85FE (tiempo de mezclado reducido) | 9.7 | 2.4 | 11.2 | 18.1 | 6.4 |

Tabla 4.28. Resultados de los análisis termogravimétricos de los materiales celulares basados en PHB

Únicamente en el material en el que se empleó un menor tiempo de mezclado se observan diferencias importantes, al presentar zonas con grandes cantidades de NaCl encapsulado. Este resultado demuestra que una reducción en el tiempo de mezcla en el molino altera las propiedades del material celular resultante, dejando zonas del material con grandes contenidos de celda cerrada.

### 4.4.2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante técnicas de microscopía electrónica se pudieron observar las estructuras celulares obtenidas tras el proceso de lixiviación. A partir de las micrografías realizadas se obtuvo una importante información acerca de la morfología de las estructuras celulares como el tamaño y la forma de los poros, la integridad de la estructura celular y la interconexión de las celdas.

La micrografía recogida en la figura 4.101 muestra una imagen de la cara que estuvo en contacto con el molde de una de una de las probetas.

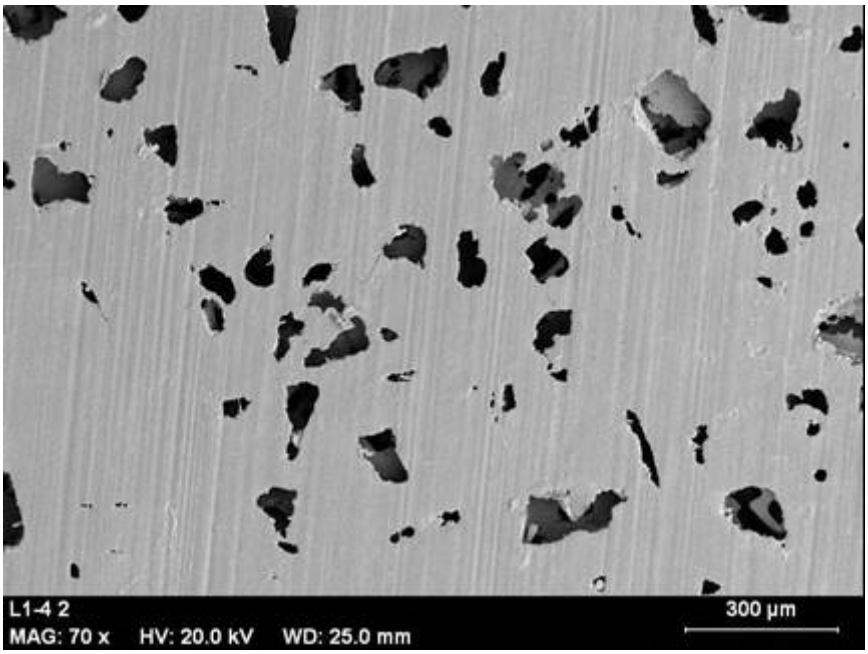


Figura 4.101. Imagen de SEM de la cara en contacto con el molde del material celular del 70% de contenido de NaCl con tamaño de partícula entre 125 y 160 µm

Se puede observar que en esta cara hay pocos poros abiertos y esto se debe a que cuando se termoconformó la probeta el polímero fundido fluyó debido a la presión, por la pared del molde dejando un lámina sobre las partículas de NaCl. Es necesario tener en cuenta este fenómeno debido a que la morfología de la superficie de esta cara dificulta la eliminación de la carga debido a que las partículas presentaran menor superficie de contacto con el disolvente.

En las caras cortadas con la sierra el polímero se deformo y estiró dejando la estructura celular completamente deformada. Es por ello que para poder llevar a cabo el

estudio de la estructura celular de estos materiales, las muestras se fracturaron en nitrógeno líquido analizando así la estructura celular en las superficies obtenidas por este proceso. La fractura se llevó a cabo antes de la lixiviación con el fin de evitar lo máximo posible los daños en la estructura.

La figura 4.102 muestra cuatro micrografías de los materiales obtenidos a partir del precursor con un contenido de NaCl del 70% y los dos tamaños de partículas. Se aprecia una gran homogeneidad en la estructura celular, con todos los poros dentro del rango de tamaño esperado por la morfología de las partículas de sal. Esta misma morfología es la que confiere a dichas celdas su forma poligonal y angulosa.

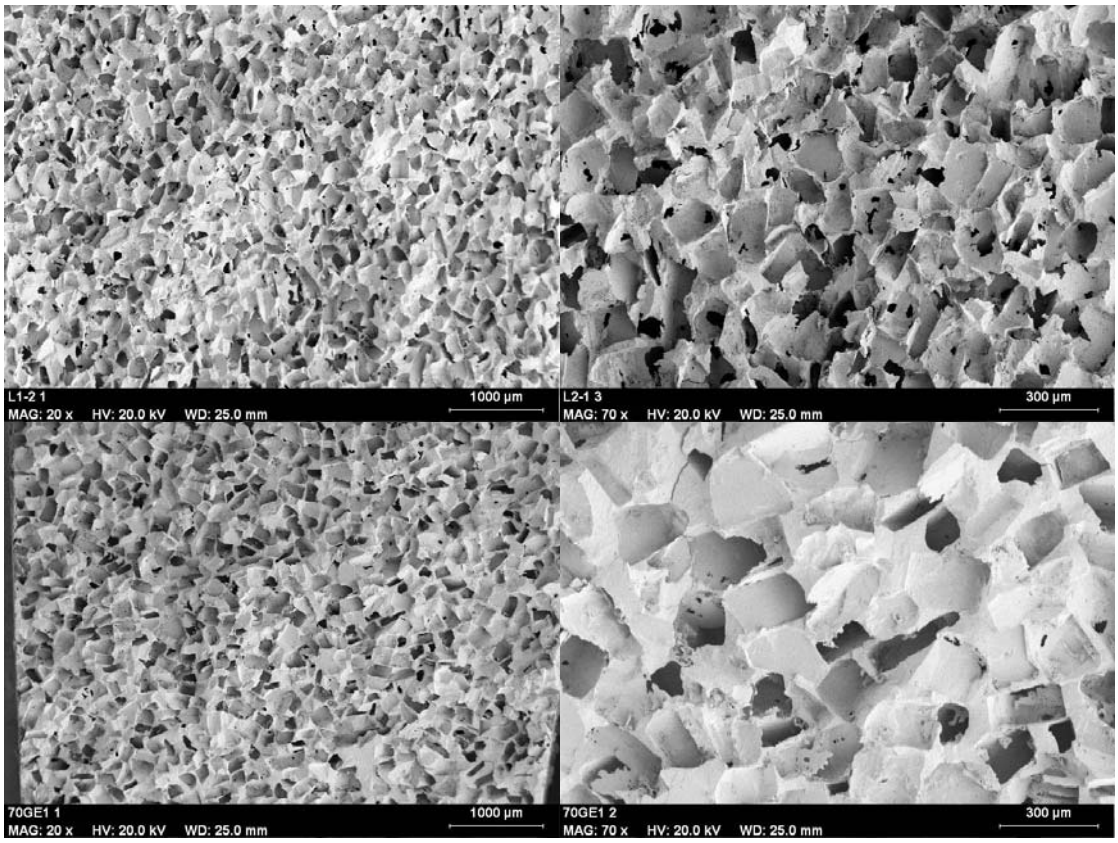


Figura 4.102. Micrografías de SEM a 20 y 70 aumentos de las caras fracturadas de los materiales celulares con 70% de contenido de NaCl: Arriba: con tamaño de partícula entre 125 y 160 µm; Abajo: con tamaño de partícula entre 160 y 250 µm

En las imágenes de la derecha, a mayores aumentos, se pueden ver numerosas roturas en las paredes de las celdas, aunque en su mayoría son de pequeño tamaño. Por otro lado no se aprecian restos del cloruro de sodio en el material, indicativo de que

la sal se ha disuelto prácticamente en su totalidad y que sólo en vértices y pequeñas aglomeraciones de polímero podremos encontrar residuos. Estas micrografías también resaltan el buen control del tamaño de celdas que se consigue mediante este procedimiento. La totalidad de las celdas que se ven se encuentran en el rango de tamaños esperado.

Conforme se incrementó el porcentaje de carga en los precursores, la estructura de los materiales celulares se fue modificando con una clara tendencia al aumento del tamaño de las interconexiones entre las celdas. Se tomaron micrografías de manera secuencial de todas las muestras para así observar la progresión de las estructuras celulares.

La figura 4.103 recoge micrografías de los materiales obtenidos a partir de los precursores con un contenido de NaCl del 80%.

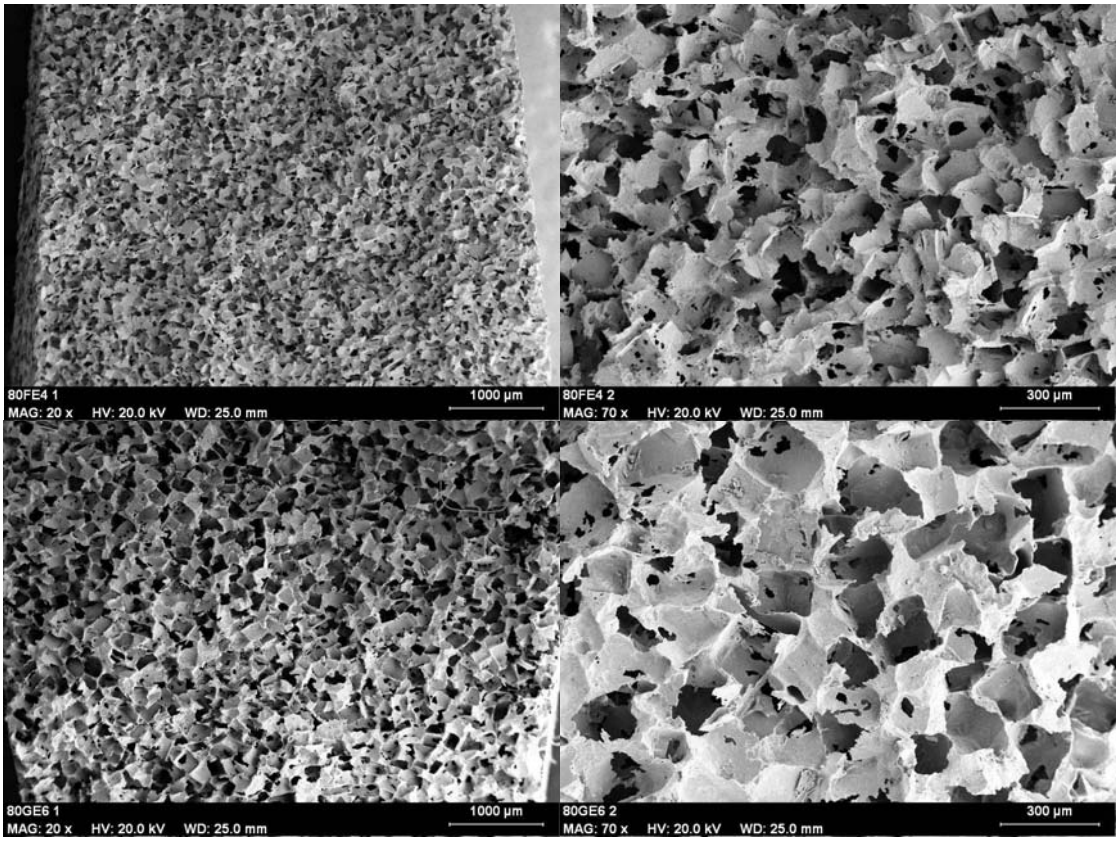


Figura 4.103. Micrografías de SEM a 20 y 70 aumentos de las caras fracturadas de los materiales celulares con 80 % de contenido de NaCl: Arriba: con tamaño de partícula entre 125 y 160 µm; Abajo: con tamaño de partícula entre 160 y 250 µm

En estas imágenes se observa el aumento de la interconexión de las celdas que da lugar a una estructura mucho más abierta que en el material con un 70% de NaCl. Con el fin de profundizar en la configuración celular se realizaron micrografías a mayores aumentos, de las cuales una imagen del material con un contenido de NaCl del 80% y con tamaño de partículas entre 160 y 250 μm se muestra en la figura 4.104.

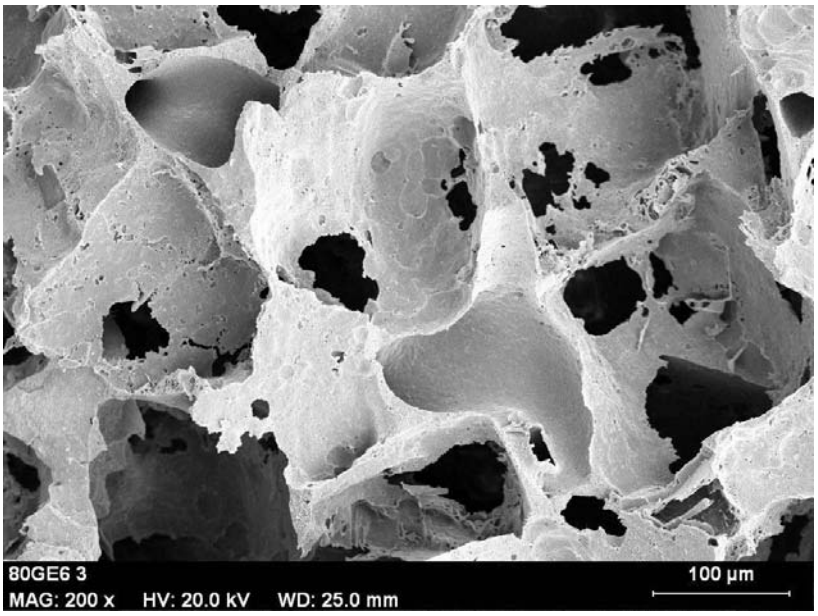


Figura 4.104. Micrografía de SEM a 200 aumentos de una cara fracturada del material celular con 80% de contenido de NaCl con tamaño de partícula entre 160 y 250 μm

Este material presenta unas celdas con las paredes muy delgadas y un gran número de interconexiones; además en algunas de las celdas las paredes han desaparecido dejando estructuras totalmente abiertas. Los materiales provenientes de los precursores con el 85% de NaCl se encuentran en el límite para que el material conserve integridad. Como se ve en la figura 4.105 las celdas están completamente abiertas, de esta forma se da lugar a una estructura unida principalmente por los vértices y las aristas de las celdas.

En estos materiales celulares resulta difícil identificar la forma de las celdas, ya que muchos de los huecos se han formado por la disolución de varias partículas de sal. Estos materiales son considerablemente más delicados que cualquiera de los anteriores, pequeñas faltas de homogeneidad en la distribución de las fases generan zonas donde el material se puede romper y desmenuzar con facilidad.

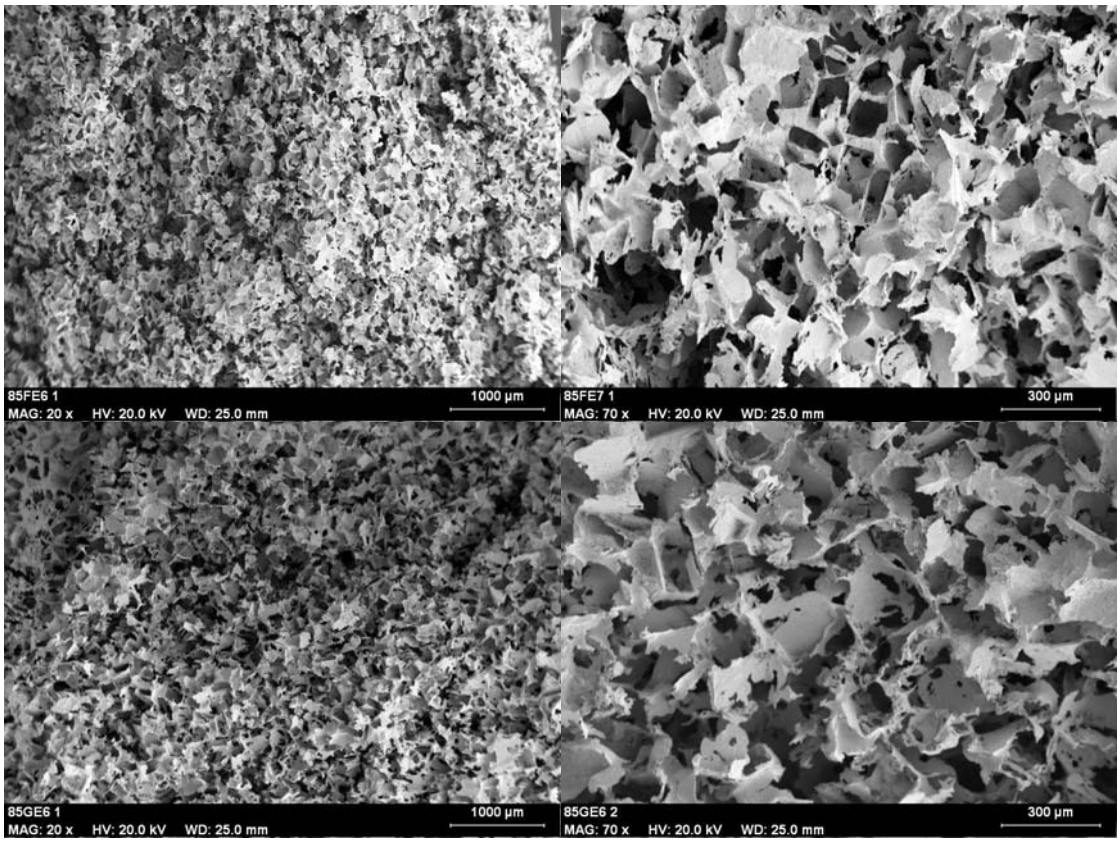


Figura 4.105. Micrografías de SEM a 20 y 70 aumentos de las caras fracturadas de los materiales celulares con 85 % de contenido de NaCl: Arriba: con tamaño de partícula entre 125 y 160 µm; Abajo: con tamaño de partícula entre 160 y 250 µm

A partir de lo observado en las micrografías de SEM y el aspecto que presentan los materiales celulares, el contenido de celda abierta y las interconexiones del material celular, podemos concluir que dependen en mayor medida del contenido de sal del precursor que de la morfología de las partículas.

Estas imágenes de SEM también se emplearon para determinar el tamaño de celda de los materiales celulares y compararlo con el tamaño de las partículas de NaCl (figura 4.90). Estos datos se muestran en la tabla 4.29.

| Material | Tamaño de partícula (µm) | Desviación estándar |
|---|---|---|
| NaCl (grano fino) | 133,33 | 29.88 |
| NaCl (grano grueso) | 238 | 75.10 |
| 70FE | 148,235 | 47.83 |
| 70GE | 201,25 | 45.52 |
| 75FE | 126,67 | 32.98 |
| 75GE | 181,67 | 38.58 |
| 80FE | 116,54 | 47.49 |
| 80GE | 185,45 | 54.49 |
| 85FE | - | - |
| 85GE | - | - |

Tabla 4.29. Medida del tamaño de celda de los materiales celulares basados en PHB

Como se indica la tabla anterior el tamaño de las celdas y el tamaño de las partículas empleadas es muy similar aunque el promedio de tamaños de celda fue algo menor al de tamaño de partícula en los materiales fabricados con las partículas más grandes, lo cual era esperable salvo que las partículas se hubiesen visto modificadas durante el mezclado o el termoconformado. En los materiales con un contenido de NaCl del 85% no fue posible medir el tamaño de celda debido que en estos materiales la estructura celular está completamente interconectada, no hay paredes y por lo tanto no se puede medir el tamaño de celda.

### 4.4.2.6. Ensayo mecánico de compresión a bajas velocidades de deformación

Este ensayo de compresión a bajas velocidades de deformación, que ya había sido realizado en los materiales sólidos, se repitió ahora en los materiales celulares. En la figura 4.106 se muestra un ejemplo las curvas de esfuerzo frente a la deformación de los materiales solidos de polímero puro y 75GC y el material celular 75GE, de este modo se pueden observar las diferencias en el comportamiento de los materiales en el ensayo de compresión.

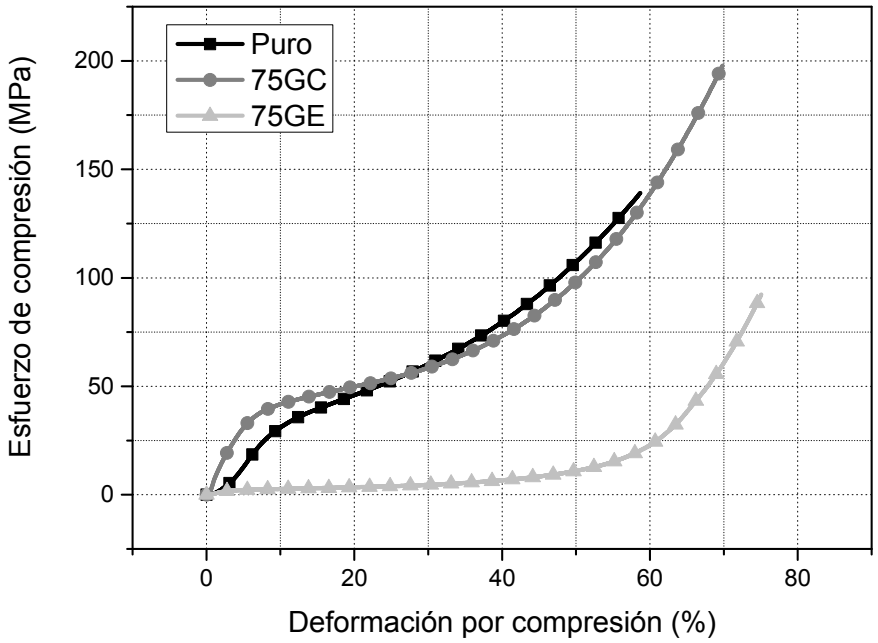


Figura 4.106. Ensayo de compresión a bajas velocidades de deformación del polímero puro (negro); 75GC (gris oscuro) y 75GE (gris claro)

Los valores recogidos en estos materiales fueron los de del módulo de Young, el esfuerzo de colapso, la deformación de colapso, y la energía absorbida con un 50% de deformación. Estos valores se muestran en las tablas 4.30, 4.31 y 4.32.

| Material | Módulo de Young (MPa) |
|---|---|
| Puro | 447.32 |
| 70FE | 119.55 |
| 70GE | 117.9 |
| 75FE | 74.3 |
| 75GE | 104.24 |
| 80FE | 43.4 |
| 80GE | 49.67 |
| 85FE | 2.1 |
| 85GE | 2.37 |

Tabla 4.30. Valores del módulo de Young de los ensayos de compresión a bajas velocidades de deformación en los materiales celulares basados en PHB

El módulo desciende de manera lineal con el aumento del contenido de NaCl en el precursor, lo que conlleva una importante reducción de propiedades mecánicas. Consecuentemente los materiales celulares con menores densidades son lo que presentan también unas menores propiedades mecánicas.

Únicamente los materiales obtenidos desde los precursores con un 70% de NaCl poseen un módulo de Young comprable con el del polímero sólido. La desaparición de paredes y aristas de la estructura celular, que conlleva el incremento del contenido de NaCl en el precursor, afecta radicalmente al módulo de los materiales.

| Material | Esfuerzo de colapso (MPa) | Deformación de colapso (%) |
|---|---|---|
| Puro | 31.36 | 9.51 |
| 70FE | 3.00 | 7.36 |
| 70GE | 3.13 | 5.87 |
| 75FE | 1.94 | 6.99 |
| 75GE | 2.55 | 5.97 |
| 80FE | 0.94 | 4.83 |
| 80GE | 1.23 | 4.28 |
| 85FE | 0.11 | 2.68 |
| 85GE | 0.11 | 2.57 |

Tabla 4.31. Valores del esfuerzo de colapso y la deformación de colapso de los ensayos de compresión a bajas velocidades de deformación en los materiales celulares con base PHB

El esfuerzo de colapso sigue una tendencia similar al módulo de Young. En ambas propiedades los materiales con mayor tamaño de celda presentan unas propiedades ligeramente superiores.

En la tabla 4.32 se muestran los valores de la energía absorbida por los materiales celulares para un 50% de deformación.

| Material | Energía absorbida$_{50\%}$ (KJ/m$^3$) |
|---|---|
| Puro | 2622.38 |
| 70FE | 272.58 |
| 70GE | 322.12 |
| 75FE | 241.14 |
| 75GE | 241.95 |
| 80FE | 127.05 |
| 80GE | 142.77 |
| 85FE | 43.90 |
| 85GE | 47.89 |

Tabla 4.32. Valores de la Energía Absorbida para un 50% de deformación de los ensayos de compresión a bajas velocidades de deformación en los materiales celulares basados en PHB

En esta tabla se puede observar que la tendencia es similar a la del módulo de Young o el esfuerzo de colapso, reduciéndose significativamente la energía absorbida conforme se reduce la densidad del material, la cantidad de energía absorbida parce ser ligeramente superior en los materiales con mayor tamaño de poro. Podemos también apreciar como en los materiales obtenidos de los precursores con un 85% en peso de NaCl se produce un salto en el descenso de las propiedades mecánicas; esto se podía apreciar a simple vista en el material ya que era frágil y se desmenuzaba con facilidad al manejarlo.

En las figuras 4.107, 4.108 y 4.109 se han representado el módulo de Young, el esfuerzo de colapso y la energía absorbida frente a la densidad relativa.

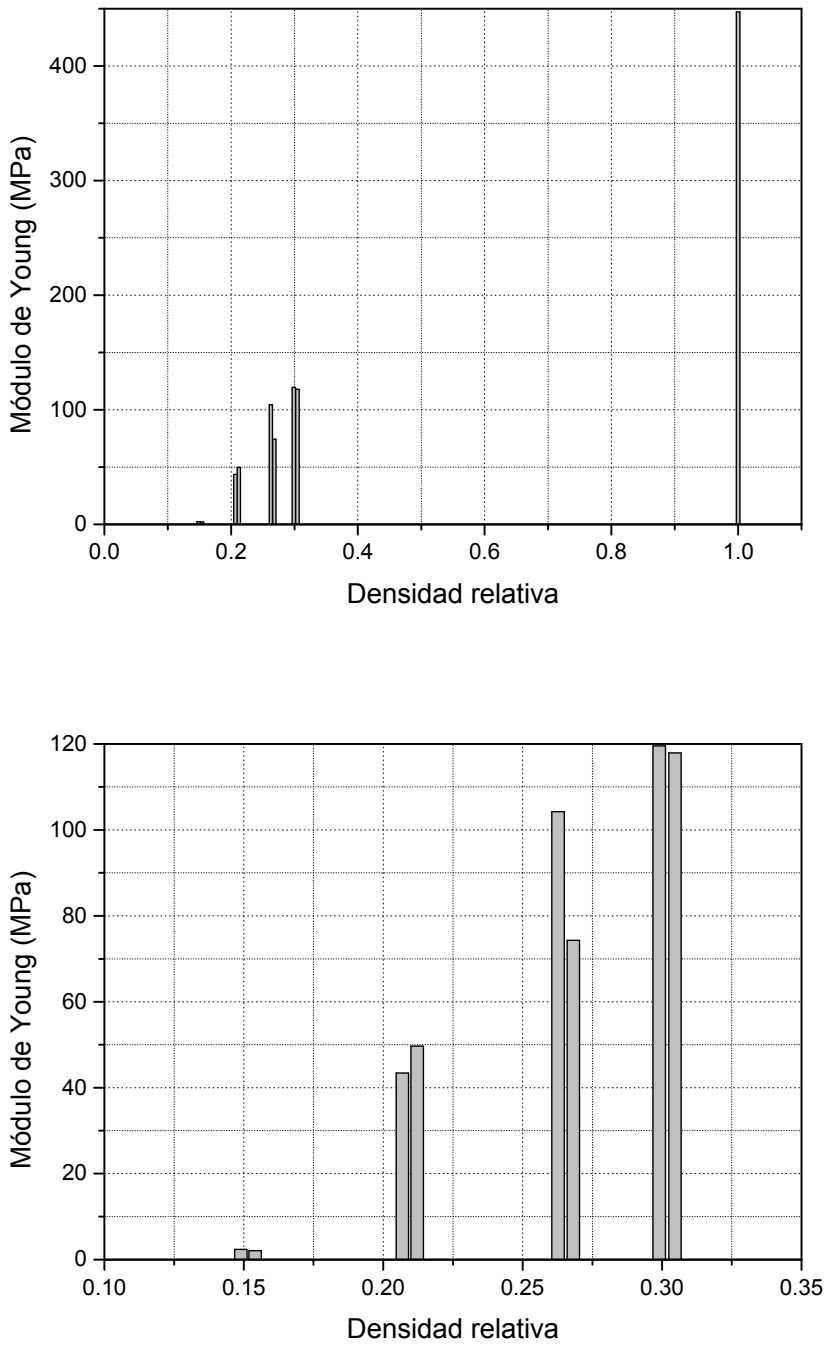


Figura 4.107. Módulo de Young frente a la densidad de los materiales celulares basados en PHB

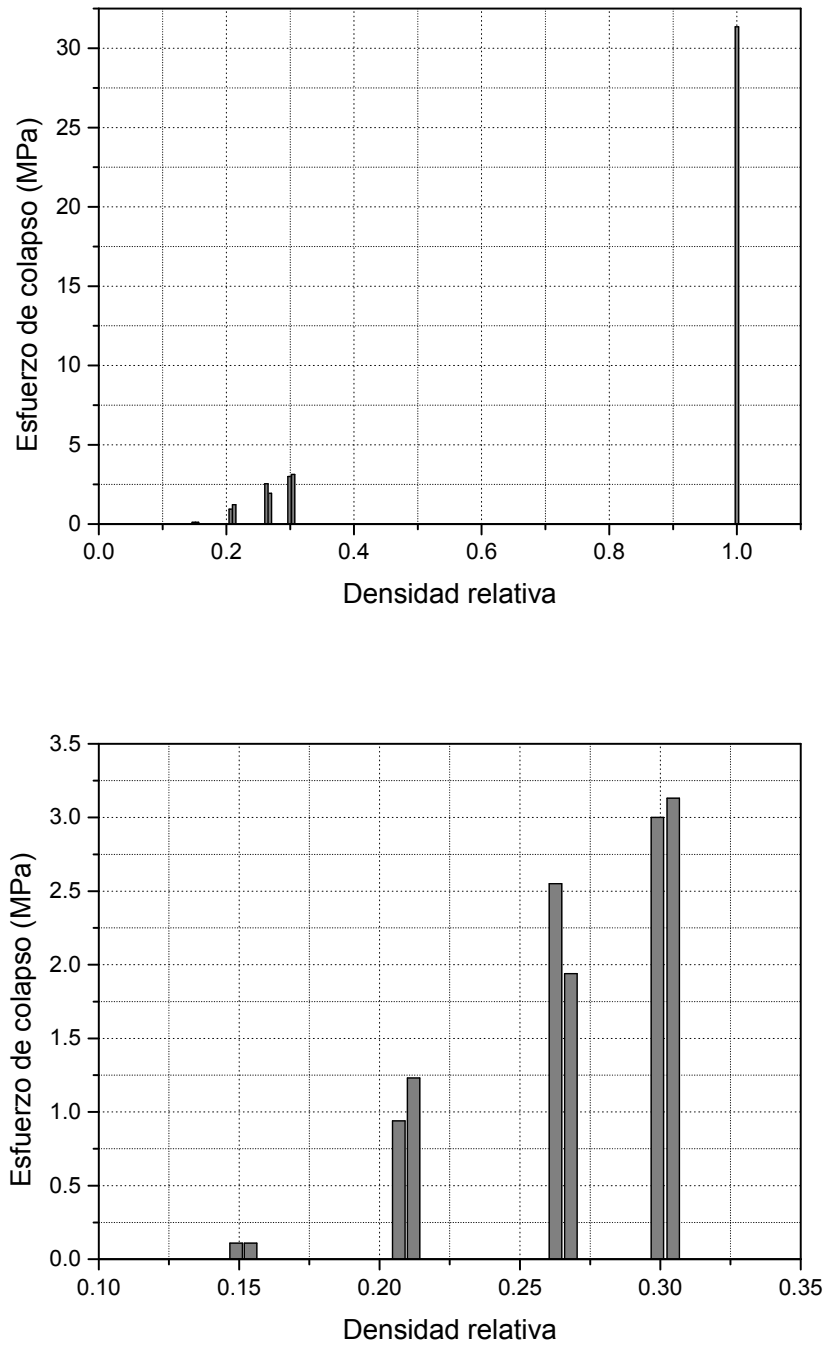


Figura 4.108. Esfuerzo de colapso frente a la densidad de los materiales celulares basados en PHB

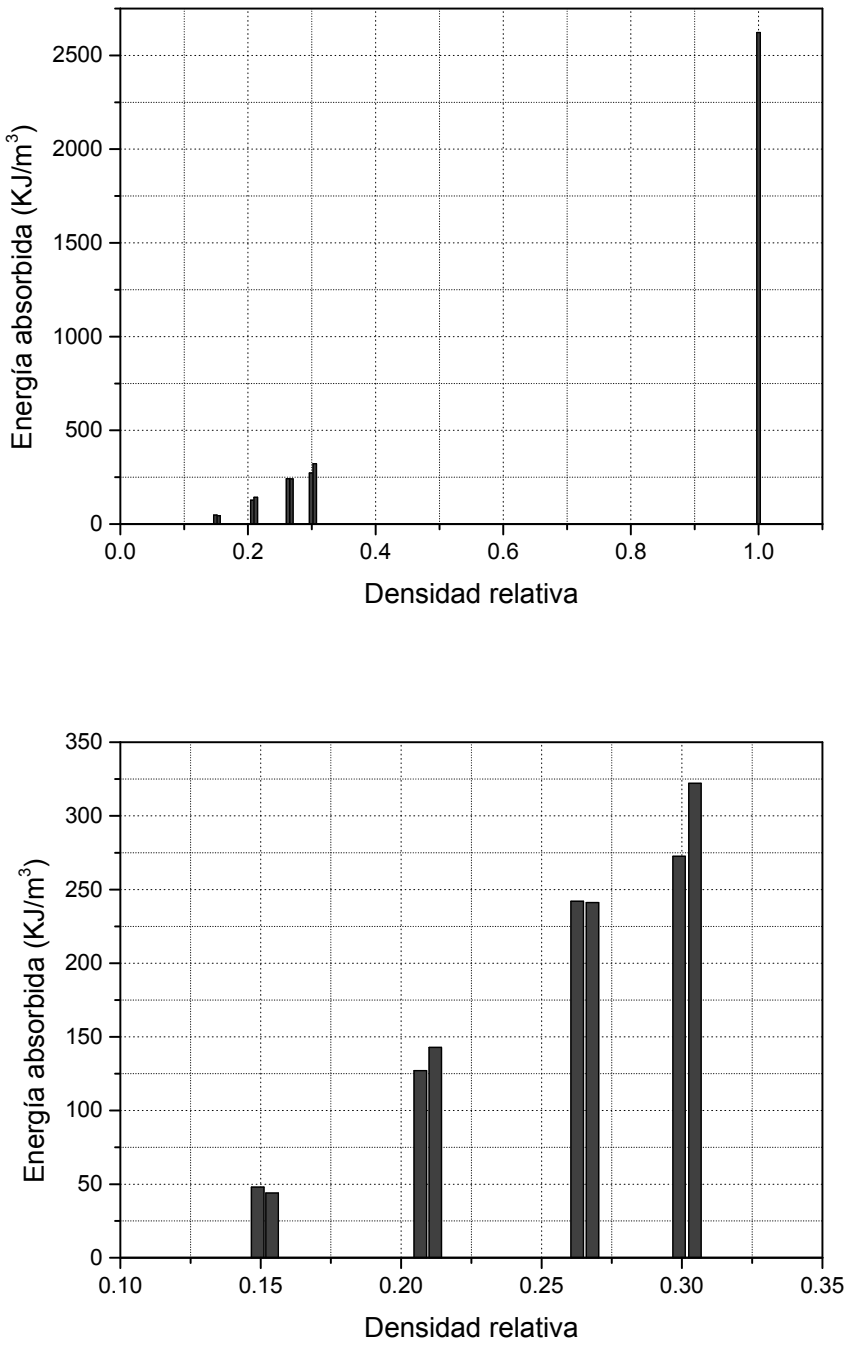


Figura 4.109. Energía absorbida frente a la densidad de los materiales celulares basados en PHB

Como se puede observar en las figuras anteriores las propiedades mecánicas de los materiales celulares aumentan de manera lineal con el aumento de la densidad relativa, dentro del rango de densidades de los materiales celulares bajo estudio.

Cuando se introducen los valores del material sólido, se puede prever que el aumento de los valores del módulo de Young, el esfuerzo de fluencia y la energía absorbida seguirá siendo lineal. Los materiales con densidades más bajas (85FE y 85GE) se partan de esta tendencia lineal dando unos valores más bajos de lo esperable. Esto se debe a que estos materiales tienen problemas de integridad estructural por lo que los resultados de los ensayos en este caso no son fiables.

El módulo de Young para materiales celulares de celda abierta puede ajustarse mediante la ecuación 4.18 del modelo de Gibson y Ashby para materiales celulares de celda abierta. Donde E es el módulo de Young del material celular, $E_s$ es el módulo del material sólido, ρ es la densidad del material celular y $\rho_s$ es la densidad del material sólido (18).

$$\left(\frac{E}{E_S}\right) = C\left(\frac{\rho}{\rho_S}\right)^n \qquad (4.18)$$

En la figura 4.110 se muestran los ajustes realizados para el modelo Gibson y Ashby y la comparación con los valores del módulo de Young medidos frente a las densidades relativas. Los ajustes del modelo se realizaron tomando *C*=1 y los valores *n*=1 y *n*=2.

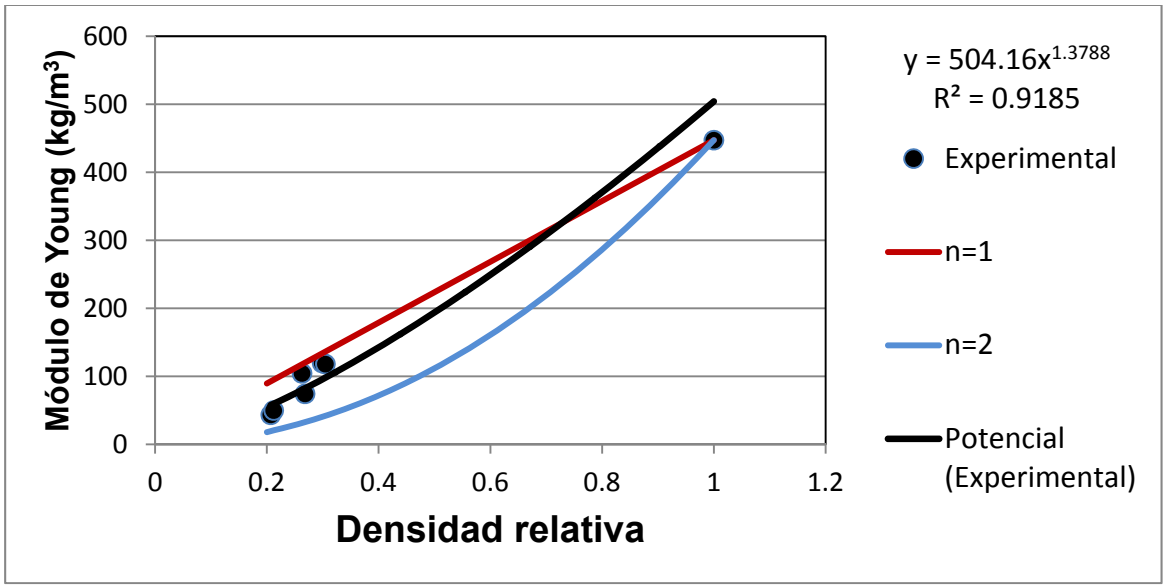


Figura 4.110. Comparativa del Módulo de Young con los ajustes para *n*=1 y *n*=2 de los materiales celulares basados en PHB

Como se puede observar el módulo de todos los materiales se sitúa entre los dos ajustes lo cual es algo esperable; para hacer este análisis se eliminaron los resultados de los materiales celulares con densidades más bajas debido a que estos materiales no conservaban su integridad y por lo tanto no proporcionaban resultados fiables. Podemos ver que al comparar con el modelo de Gibson y Ashby la tendencia de los resultados experimentales es más lineal que cuadrática y los valores se aproximan más al modelo para $n$=1 pese a que las celdas de estos materiales son casi cúbicas. Según el modelo estos materiales deberían ajustarse más al modelo cuadrático sin embargo el exponente obtenido del ajuste de los puntos es 1.38; esta divergencia pueda ser debida a la baja densidad de los materiales que da lugar a la presencia de paredes y aristas muy gruesas.

### 4.4.3. Resumen y discusión de los resultados obtenidos en los materiales en base PHB

El análisis de los resultados de esta sección de la tesis hemos demostrado que la técnica le lixiviación permite tener un elevado control sobre las propiedades de los materiales celulares. Sin embargo para que esto sea posible es necesario un minucioso control de las materias primas y del proceso de fabricación de los precursores.

Como revelaron los ensayos de DSC el PHB es un polímero altamente cristalino con el pico de fusión a 165 ºC, por lo que es necesario trabajar por encima de esta temperatura. Mediante el TGA se pudo controlar la efectividad del proceso de mezclado de las materias primas en el molino de bolas, mostrando como la reducción de los tiempos de mezclado se podía ver reflejada en la pérdida de homogeneidad de los precursores.

El conseguir establecer unos parámetros de fabricación adecuando dio como resultado un buena homogeneidad en los precursores como se pudo observar en las imágenes de SEM. Sin embargo los resultados de los ensayos mecánicos de compresión mostraron que para contenidos de NaCl mayores del 85% en peso la matriz polimérica perdía su integridad estructural, dando lugar a una pérdida de propiedades mecánicas.

En cuanto al estudio de los materiales celulares se pudo demostrar que las densidades obtenidas fueron similares las predichas por la regla de las mezclas, aunque

las medidas dieron densidades ligeramente mayores en el caso de las calculadas. Mediante ensayos de TGA se comprobó que estas diferencias eran debidas a un mínimo residuo de NaCl en los materiales. Se consiguieron además una estructura de celda abierta en los materiales de mayor densidad y una estructura totalmente abierta, casi sin paredes en los materiales con densidades más bajas.

Las micrografías de SEM sirvieron para calcular el tamaño medio de las celdas en aquellos materiales que aún conservaban las paredes de las celdas. El análisis de estos resultados mostró que la técnica de lixiviación de NaCl permite controlar con una gran precisión el tamaño y la morfología de las celdas de los materiales celulares resultantes.

Las propiedades mecánicas de los materiales celulares mejoraron con el aumento de la densidad, en los materiales de densidades más bajas los resultados de este estudio no fueron fiables. Finalmente se compararon los valores del módulo de Young con el modelo Gibson y Ashby, obteniendo como resultado que las el módulo de los materiales celulares medidos se ajustaba con dicho modelo.

## 4.5. Bibliografía


1. Samaha SH, Nasr HE, Hebeish a. Synthesis and characterization of starch-poly(vinyl acetate) graft copolymers and their saponified form. J Polym Res. 2005;12:343–53.

2. Crank J. The mathematics of diffusion. 2nd Ed. Oxford University Press. Oxford; 1975.

3. Zhang Y, Gangwani KK, Lemert RM. Sorption and swelling of block copolymers in the presence of supercritical fluid carbon dioxide. J Supercrit Fluids. 1997;11:115–34.

4. Sonia a., Priya Dasan K. Celluloses microfibers (CMF)/poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) composites for food packaging applications: A study based on barrier and biodegradation behavior. J Food Eng. Elsevier Ltd; 2013;118(1):78–89.

5. Devallencourt C, Marais S. Study of transport of small molecules through ethylene- co - vinyl acetate copolymers films . Part A: Water molecules. 2002;21:253–62.

6. Pinto J, Solorzano E, Rodriguez-Perez M a., de Saja J a. Characterization of the cellular structure based on user-interactive image analysis procedures. J Cell Plast. 2013;49(7):555–75.

7. Everest FA, Pohlmann KC. Master Handbook of Acoustics. 5th ed. Vol. 1, Mc Graw Hill. 2015.

8. Kim SOH, Kim YH a, Park JW, Im SS. Biodegradable polymer blends of poly(L-lactic acid) and gelatinized starch. Polym Eng Sci. 2000;40(12):2539–50.

9. Li H, Huneault MA. Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid). Polymer (Guildf) [Internet]. 2007;48(23):6855–66. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.020

10. Picard E, Espuche E, Fulchiron R. Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties. Appl Clay Sci. 2011;53(1):58–65.

11. Harris AM, Lee EC. Improving Mechanical Performance of Injection Molded PLA by Controlling Crystallinity. J Appl Polym Sci. 2007;107:2246–55.

12. Savioli Lopes M, Jardini AL, Maciel Filho R. Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications. Procedia Eng. 2012;42:1402–13.

13. Nofar M, Zhu W, Park CBB. Effect of dissolved CO2 on the crystallization behavior of linear and branched PLA. Polymer (Guildf). Elsevier Ltd; 2012;53(15):3341–53.

14. Wang X, Kumar V, Li W. Development of cristallization in PLA during solid-state foaming process using sub-critical CO2. Cell Polym. 2012;31(1):1–18.

15. Matuana LM, Faruk O. Effect of gas saturation conditions on the expansion ratio of microcellular poly (lactic acid)/wood-flour composites. Express Polym Lett. 2010;4(10):621–31.

16. Matuana LM, Diaz CA. Study of cell nucleation in microcellular poly(lactic acid) foamed with supercritical CO2 through a continuous-extrusion process. Ind Eng Chem Res. 2010;49(5):2186–93.

17. Auras R, Loong-Tak L, Selke SEM, Tsuji H. Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. 1st Ed. Wiley; 2010.

18. Gibson LJ, Ashby MF. Cellular Solids: Structure and Properties. 1st Ed. Cambridge University Press; 1997.

# Capítulo 5.

## Conclusiones

## Índice

5.1 Introducción

5.2 Fabricación y caracterización de los materiales en base EVA

5.3 Fabricación y caracterización de los materiales en base PLA

5.4 Fabricación y caracterización de los materiales en base PHB

## 5.1 Introducción

El objetivo de este trabajo de investigación consistió en el desarrollo de materiales amigables con el medio ambiente, biocompatibles y/o biodegradables. Para ello se emplearon matrices poliméricas de EVA, PLA y PHB. En cada una de las cuales se utilizaron diferentes cargas (almidón y nanosepiolitas) y distintas técnicas de procesado, todo ello con el fin de obtener una amplia variedad de materiales compuestos y celulares.

A su vez para la obtención de estos materiales se buscó poner a punto distintas rutas de fabricación, para optimizar parámetros y estudiar los efectos de la carga y las condiciones de procesado sobre las propiedades finales de los materiales. Todo ello orientado a conseguir materiales con mayor índice de biodegradabilidad capaces de sustituir a los materiales convencionales sin sufrir pérdida de prestaciones.

Para todo ello ha realizado un análisis detallado de los materiales obtenidos a lo largo del trabajo, prestando una gran atención a las relaciones entre formulación, proceso, estructura y propiedades.

Además, en esta tesis se han presentado de manera detalla los procesos de fabricación empleados en el desarrollo de los diferentes materiales, así como los resultados de la caracterización de los mismos orientados en cada caso a un amplio abanico de aplicaciones.

En lo referente a las técnicas de procesado y fabricación, se pusieron a punto dos técnicas de obtención de materiales celulares muy diferentes pero ambas orientadas a causar el mínimo impacto de contaminación o modificación química del material y así poder mantener la biocompatibilidad de las materias primas usadas. Por una parte se analizó la espumación por disolución de $CO_2$ (agente espumante físico) en los materiales con matriz de EVA y PLA, el cual se elimina completamente tras el proceso. El otro método consistió en un proceso de lixiviación que se empleó con el PHB, en el cual mediante el compactado de la mezcla del polímero micronizado con NaCl se obtiene un precursor sólido. En una segunda fase se elimina la sal en un baño de agua dando lugar a un material celular.

Desde el punto de vista de la caracterización las técnicas han quedado circunscritas a cada matriz polimérica orientando dicha caracterización a las propiedades que se deseaban estudiar en cada material. En líneas generales se ha dividido en dos partes para cada material:

- Caracterización de los materiales sólidos: en primer lugar se han estudiado los materiales sólidos para comprobar la eficacia de los procesos de mezclado y conformación de los precursores sólidos. Así mismo se han estudiado algunas propiedades estos materiales como la densidad, las propiedades mecánicas, propiedades térmicas o su eventual degradación.

- Caracterización de los materiales celulares: en esta segunda parte se estudió la densidad de los materiales obtenidos, así como el efecto de las distintas cargas sobre el la estructura celular. También se han analizado las propiedades mecánicas y acústicas.

En definitiva, la investigación ha cumplido con los objetivos planteados (sección 1.2) al llevar a cabo la fabricación de materiales compuestos biocompatibles o biodegradables, en base EVA, PLA y PHB, usando técnicas de espumación que no modifiquen el carácter biocompatible o biodegradable de los materiales. A pesar de la dificultad inherente al procesado de algunos de estos polímeros (se degradan con facilidad a elevadas temperaturas) y de las cargas utilizadas (almidón y nanosepiolitas) se ha logrado la fabricación de materiales con densidades reducidas, estructura celular homogénea y buenas propiedades físicas.

Además la tesis recoge una caracterización detallada de la relación formulación-proceso-estructura-propiedades para los materiales bajo estudio. En los apartados que se presentan a continuación se recoge un resumen de los resultados obtenidos en las distintas etapas del estudio con cada matriz polimérica.

## 5.2 Fabricación y caracterización de los materiales en base EVA

La selección de materias primas se orientó a obtener el mayor espectro posible de aplicaciones, entre ellas una a destacar fue la biocompatibilidad, algo que tanto la matriz polimérica de EVA como la carga de almidón nativo cumplen. El almidón a su vez proporciona el valor añadido de dotar al material compuesto de una fase biodegradable permitiendo añadirlo en grandes cantidades y como se verá más adelante también contribuye de forma eficaz durante el proceso de fabricación.

La caracterización de las materias primas y de los precursores permitió establecer las ventanas trabajo y los parámetros necesarios para poder realizar los diferentes procesos, adecuándolos a los equipos disponibles y las materias primas seleccionadas. Las mezclas de las materias primas se realizó mediante una extrusora, los materiales sólidos se fabricaron por moldeo por inyección y el proceso de espumado se llevó a cabo en un autoclave mediante disolución de $CO_2$.

En resumen, mediante variaciones en las condiciones de procesado y las proporciones en la formulación de los materiales se lograron fabricar una variedad de materiales con diversas propiedades tanto en sólidos como espumas con las características deseadas.

### 5.2.1 Estructura y propiedades de los materiales sólidos en base EVA

Se lograron fabricar materiales sólidos con matriz de EVA y contenidos de almidón de hasta un 50% en peso. Las temperaturas de procesado y los tiempos de residencia fueron factores especialmente críticos, principalmente debido a que el almidón se degrada con facilidad en condiciones de alta temperatura. Pese a ello, gracias a la baja temperatura de fusión del EVA, cuyo pico de fusión se encuentra en 70 ºC, se pudieron obtener los materiales compuestos sin dañar la carga.

Como conclusiones obtenidas tras la caracterización de los materiales sólidos podemos enumerar las siguientes:

- El estudio de la densidad permitió comprobar la efectividad del proceso de fabricación, las densidades medidas se desviaron muy poco (un 5.3% en el peor de los casos) de los valores calculados por la ley de mezclas indicando que las proporciones de cada fase eran las propuestas.

- Las técnicas de microscopía permitieron valorar de forma cualitativa la buena homogeneidad y dispersión de la carga y la esperada falta de compatibilidad entre la carga y la matriz (SEM).

- El control de índice de fluidez en cada etapa de procesado mostró que no se produjo degradación de la matriz por la temperatura o debido a los tiempos de residencia durante las etapas de mezclado a elevada temperatura.

- El estudio de la solubilidad del $CO_2$ en los materiales sirvió para determinar las condiciones de trabajo en el proceso de espumado por disolución de $CO_2$. Estas condiciones se fijaron en 4MPa con un tiempo de saturación de 2 horas a temperatura ambiente, y se lograron elevados contenidos de $CO_2$ disuelto en el polímero llegando a un 8.8% en EVA puro, y valores en el mismo rango para el resto de materiales excepto para el material con un 5% de almidón que presentó una solubilidad menor (4.4%). El cálculo de los coeficientes de difusión no mostró una tendencia clara por el aumento del contenido de almidón, únicamente en el material con un 50% de almidón se observó un descenso del coeficiente, de $8.90 \times 10^{-6}$ en el material con un 30% en peso de almidón a un $1.80 \times 10^{-7}$.

### 5.2.2 Estructura y propiedades de los materiales celulares en base EVA

Se consiguieron generar estructuras celulares en los materiales con matriz polimérica de EVA modificando el contenido de almidón desde 0 hasta un 50% en peso y mediante el uso de un baño de ultrasonidos durante la expansión de la espuma. Con el uso de ultrasonidos se buscó generar cambios en la estructura celular de los materiales, principalmente elevando el contenido de celda abierta al romperse las paredes de las celdas por efecto de las vibraciones acústicas.

Para la expansión de los materiales inicialmente se dejaron desorber durante 3 minutos para después expandirlas en un baño a 60 ºC con y sin ultrasonidos durante 2 minutos. Tras la expansión las espumas se enfriaron en otro baño de agua a 5 ºC durante 3 minutos. Estas condiciones permitieron alcanzar densidades relativas en torno a 0.2 en los materiales con hasta un 20% de almidón; en los materiales con contenidos de almidón más elevados estas densidades relativas fueron mucho mayores (0.6 con un 30% de almidón y 0.85 con un 50% de almidón). El uso de ultrasonidos en la etapa de

espumado resulta un aporte novedoso en la fabricación de espumas de EVA ya que en principio permitirá modificar la estructura de los materiales celulares sin la necesidad de modificar ni la composición del material ni los parámetros de fabricación.

Los resultados obtenidos al evaluar las espumas fabricadas fueron los que siguien:

- El proceso de espumado por disolución de gases logró reducciones de densidad con respecto a los precursores sólidos de entre el 75 y 80% para materiales con hasta un 20% en peso de almidón en la composición del precursor. En materiales con contenidos mayores (30 y 50% en peso) la reducción de densidad fue significativamente menor. Por otro lado no se encontraron diferencias significativas debidas al uso de ultrasonidos ni en la densidad de los materiales ni en su contenido de celdas abiertas.

- Tras el espumado se observó un fenómeno de contracción de volumen en las espumas de menor densidad. Esta contracción se debe a la difusión hacia el exterior del $CO_2$ que queda atrapado en el interior del material tras la expansión, que va saliendo a lo largo de 3 horas, tras lo cual el volumen se estabiliza. La difusividad del $CO_2$ es superior a la del aire por esa razón la entrada de aire en la celda no compensa la de la salida de $CO_2$ generándose la contracción citada.

- El uso de almidón redujo los contenidos de celda abierta con respecto al material puro pasando de en torno a un 70% a un 50%. Estos resultados concuerdan con la explicación para la contracción del volumen ya que este fenómeno se genera cuando el $CO_2$ atrapado en las celdas cerradas sale del material.

- El análisis de las imágenes de SEM reveló una importante disminución del tamaño de celda con el aumento de la cantidad de almidón pasando de 390 µm en el material sin carga a 45 y 22 µm en los materiales con un 20 y un 30% en peso de almidón respectivamente. Por tanto las partículas de almidón actúan como agentes nucleantes durante el proceso de espumado y favorecen obtener mejores estructuras celulares.

- Los ultrasonidos generó la reducción de los tamaños medios de celda de los materiales celulares. En el material puro este tamaño medio pasó de 390 μm a los 257 μm por el efecto de los ultrasonidos. En los materiales con carga los ultrasonidos actuaron de manera sinérgica con el almidón generando, por ejemplo, en el material con un 20% de almidón que el tamaño medio de celda pasase de 45 μm a 31 μm.

- Otro de los efectos de los ultrasonidos sobre la estructura celular fue una menor dispersión de los tamaños de celda, este efecto fue visible en los histogramas del tamaño de celda. Nuevamente se produjo una sinergia entre el almidón y los ultrasonidos ya que el aumento de la cantidad de almidón también dio como resultado una menor dispersión de tamaños. De la misma manera la densidad de nucleación aumento tanto por el efecto de los ultrasonidos como por el aumento del contenido de almidón.

- Los ensayos de DMA mostraron un aumento del módulo de E* con la adición de almidón. Las mejoras en la estructura celular por la presencia del almidón junto con la rigidez de la pared de las celdas explican este aumento.

- La banda de máxima absorción acústica de los materiales se obtuvo entre los 3000 y 4500 Hz. No se observaron grandes diferencias en la absorción por el uso de ultrasonidos pero si mayores coeficientes para los materiales con bajos contenidos de almidón. En las pérdidas por transmisión se observó claramente una mayor capacidad aislante en los materiales con contenidos de almidón por debajo de un 15% en peso.

Como resumen de los resultados principales obtenidos podemos decir que el efecto de los ultrasonidos fue muy marcado en las estructuras celulares principalmente por la reducción del tamaño medio de las celdas y el aumento en la densidad de nucleación, lográndose de este modo una menor distribución de tamaños de celda. El almidón por su parte, usado en cantidades inferiores al 20% redujo el contenido de celda abierta y mejoró las propiedades mecánicas a compresión de las espumas, Contenidos de almidón del 2.5 y 5% dieron como resultado una enorme mejora de la absorción y el aislamiento acústico. El tamaño de celda disminuyó con el aumento del contenido de almidón a la vez que disminuía la dispersión de tamaños de celda y

aumentaba de la densidad de nucleación. En términos generales los materiales con contenidos de almidón del 2.5 y el 5% presentaron mejores propiedades a todos los niveles que el resto de materiales bajo estudio.

Por lo tanto se puede concluir que las estrategias empleadas para optimizar las propiedades de los materiales (empleo de almidón y uso de ultrasonidos) resultaron efectivas cuando el contenido de almidón en la matriz se limitó a valores ente 2.5 y 5% en peso

## 5.3 Fabricación y caracterización de los materiales en base PLA

En esta sección la matriz polimérica que fue seleccionada para el trabajo fue el PLA. Los principales motivos para elegir este polímero fue su origen bioderivado y por lo tanto renovable y su biodegradabilidad. Esto unido a que por su trasparencia, propiedades mecánicas, propiedades térmicas y procesabilidad el PLA sea considerado un firme candidato para sustituir a muchos de los polímeros convencionales que se han venido utilizando hasta el momento.

El PLA se usó en primer lugar en combinación con almidón nativo con el fin de abaratar el material resultante y modificar sus propiedades, entre otras aumentando su biodegradabilidad. También se estudió el efecto de la nanosepiolitas como agente nucleante en combinación con el almidón.

Mediante una caracterización previa de las materias primas se pudo realizar una aproximación previa a las condiciones de procesado que se emplearían. En este caso resulto muy crítico el control de los tiempos de residencia y las temperaturas durante las etapas de fabricación ya que las elevadas temperaturas a las que es necesario procesar el PLA podrían tener un efecto negativo sobre el mismo PLA y sobre la carga de almidón.

El procesado de estos materiales se realizó de manera similar a la de los materiales basados en EVA, pero optimizando los procesos de extrusión e inyección para minimizar las temperaturas y los tiempos de residencia. Las condiciones en que se disolvió el $CO_2$ también son de gran importancia para obtener los materiales celulares debido a los efectos de cristalización por la presencia de $CO_2$ que tienen lugar en el PLA, lo cual genera cambios en las propiedades mecánicas y el comportamiento del material con la temperatura que a su vez dificulta el proceso de espumado por la reducida solubilidad de la fase cristalina.

### 5.3.1 Estructura y propiedades de los materiales sólidos en base PLA

El resultado de la fabricación de los materiales sólidos fue la obtención de materiales con hasta un 30% en peso de almidón nativo y un 1% de nanosepiolitas en una matriz de PLA. Tras el mezclado en la extrusora de las materias primas la compactación se realizó por inyección con una ventana de trabajo que dejó poco margen para evitar la degradación del almidón nativo. Para que el PLA fluyese

adecuadamente y se pudiese inyectar se emplearon temperaturas en la cámara de plastificación de 195 ºC, de 205 ºC en la cámara de inyección y de 230 ºC en boquilla, para evitar la degradación por estas temperaturas se ajustó el tiempo de ciclo a 80 segundos para así dar tiempo suficiente a la probeta para solidificar dentro del molde evitando al mismo tiempo que el material se degradase por la temperatura del interior de la inyectora.

Las conclusiones extraídas de la caracterización de los materiales compuestos sólidos obtenidos son las siguientes:

- Los resultados de la medida de la densidad en comparación con las densidades calculadas teóricamente por la ley de mezclas no presentan desviaciones importantes poniendo de manifiesto el correcto mezclado y compactación de los materiales.

- Las imágenes de microscopía electrónica de las probetas inyectadas muestras en una buena homogeneidad en el reparto del almidón dentro del seno del material. Por otro lado también ponen de manifiesto la esperada falta de compatibilidad entre la carga y la matriz. Además se probó la falta de interacción química entre las fases de los distintos materiales compuestos mediante FTIR.

- Los ensayos de DSC mostraron importantes cambios en la cristalinidad del PLA debidos la composición y el procesado del material. La cristalinidad del PLA en las probetas inyectadas aumentó desde un 2% hasta un 43% con la adición de un 30% en peso de almidón nativo. Por otro lado en todos los materiales se vio un incremento en mayor o menor medida desde la granza extruida a las probetas inyectadas debido a la menor velocidad de enfriamiento de estas últimas. Se demuestra por tanto que el almidón ejerce un efecto nucleante sobre la cristalización del PLA. Al mismo tiempo aumenta la velocidad de cristalización del PLA lo cual es un reto de gran importancia científico-técnica que a día de hoy no está resuelto. Este resultado que no se ha encontrado en la literatura previa reviste gran importancia ya que permite el uso de un aditivo biodegradable, biocompatible y de bajo coste como agente nucleante de la cristalinidad, la cual tiene efecto sobre importantes propiedades del

material tales como el comportamiento mecánico, el comportamiento frente a la temperatura o las propiedades barrera. Los resultados de los materiales que se sometieron a un ciclo de disolución de $CO_2$ en el autoclave muestra un fuerte aumento de cristalinidad (hasta llegar al máximo alcanzable en la mayoría de los casos) por el proceso de saturación con $CO_2$. Este resultado que era esperado dificulta en gran medida la espumabilidad de los materiales por la baja solubilidad de la fase cristalina del material.

- La determinación de la solubilidad del $CO_2$ sirvió para calcular los parámetros del autoclave en esta etapa del procesado de los materiales, mostrando un aumento del coeficiente de difusión con el aumento del contenido de almidón, seguramente debido al aumento de la superficie efectiva del material por la presencia de las partículas de almidón que no están bien compatibilizadas con la matriz lo cual permitió al $CO_2$ salir con mayor facilidad.

- El módulo de almacenamiento y el módulo de pérdidas en los ensayos de DMA disminuyó conforme se incrementa el contenido de almidón de los materiales. En los ensayos realizados sobre los materiales en los que se realizó una disolución de $CO_2$ se observó un pérdida más gradual de la propiedades por efecto de la temperatura, el máximo de las curvas del factor de pérdidas en función de la temperatura llegó a descender 10 veces en el máximo con respecto a los materiales sin tratar, indicando la importancia de la cristalinidad del PLA sobre la propiedades mecánicas de los materiales y como su aumento genera el incremento de su rigidez y evita el reblandecimiento del material tras superar la transición vítrea. El valor del factor de pérdidas en los máximos de las curvas descendió diez veces tras el paso del material por el autoclave poniendo de manifiesto el gran aumento de la cristalinidad del material durante este proceso.

- Los ensayos mecánicos flexión a tres puntos mostraron que el módulo se mantiene constante pero se produjo una reducción de la resistencia y ductilidad con el aumento del contenido de almidón. La deformación de

flexión bajó de un 3.5% en el polímero sin carga a un 1.9% en el polímero con un 30% de almidón.

- Los resultados de caracterización de los materiales sólidos no permitieron identificar con claridad ningún efecto derivado de la presencia de las sepiolitas en los sólidos.

### 5.3.2 Estructura y propiedades de los materiales celulares en base PLA

Los cambios producidos en la matriz de PLA (su parcial cristalización) debidos a la disolución del $CO_2$ supusieron un problema añadido en la obtención de los materiales celulares mediante espumado por disolución de gas. La elevada cristalinidad de los materiales reduce la solubilidad y además obliga a elevar la temperatura por encima del punto de fusión de los cristales para generar la expansión, como el cambio en la viscosidad es muy brusco al fundir dichos cristales y el PLA no presenta endurecimiento por deformación; la ventana de proceso para espumar los materiales en base PLA es muy estrecha. A pesar de esta dificultad se obtuvieron materiales celulares con diversas estructuras celulares y propiedades, empleando dos vías para la expansión de los materiales (baño de silicona y horno de aire forzado).

De las variaciones observadas en los materiales celulares con el aumento del contenido de almidón y la presencia de nanosepiolitas pudimos concluir que:

- Mediante la medida de la densidad de los diversos materiales celulares obtenidos se encontró que los materiales expandidos en el baño de silicona obtuvieron menores densidades que los expandidos en horno de aire forzado. Las densidades relativas del PLA y el PLA con un 30% de almidón pasaron de 0.68 y 0.91 respectivamente en el baño a 0.77 y 1 en el horno. También se observó que el aumento del contenido de almidón dio lugar a menores expansiones debido al menos contenido de PLA en el material y al aumento de cristalinidad de la matriz de PLA.

- Las imágenes de SEM mostraron que los materiales celulares obtenidos habían expandido de manera diferente según se expandiesen en el horno o en el baño. Además del menor ratio de expansión los materiales obtenidos en el horno fueron más inhomogéneos, presentando núcleos con zonas sólidas y pieles espumadas con las celdas orientadas

perpendicularmente a la dirección de inyección. En los materiales obtenidos en el baño de silicona pudimos ver que el material de PLA sin carga es el más inhomogéneo. La presencia de almidón da lugar a estructuras celulares más homogéneas con un tamaño de poro de entre unas 15 y 50 μm. Por otro lado los materiales con sepiolitas obtenidos en el baño de silicona presentan una estructura celular bimodal pero inhomogénea, con zonas de tamaño de celda en torno a las 5 μm entre celdas mayores de entre 20 y 100 μm, mostrando un fuerte efecto nucleante que se ve anulado al aumentar el contenido de almidón hasta un 20%.

- La presencia de sepiolitas redujo la cristalinidad ayudando obtener espumas con densidades más bajas y también presentó un fuerte efecto nucleante en el material celular.

- Se observó a través de los resultados de los ensayos de DSC en los materiales celulares que mientras la expansión en el horno incrementó la cristalinidad de los materiales, el baño de silicona la redujo de entorno a un 30% en los materiales al salir del autoclave a un 1% tras la expansión. Esto se debió a que la mayor conductividad térmica del baño permitió fundir la fase cristalina durante la expansión y el rápido enfriamiento en un baño de agua fría generó un aumento de la fase amorfa.

Como resumen de los resultados obtenidos podemos indicar que el uso del almidón como carga en PLA como ya se ha mencionado es una técnica novedosa. Su presencia en el polímero generó un aumento de la cristalinidad, un resultado muy interesante dada la necesidad de aumentar la velocidad de cristalización del PLA en procesos industriales como la extrusión o la inyección. La presencia del almidón homogeneizó la estructura de los materiales celulares, y la sinergia entre el almidón y la cristalinidad dio su vez la mejora de las propiedades mecánicas y en el comportamiento del material frente a la temperatura. Las sepiolitas por otro lado hicieron disminuir la cristalinidad del PLA y con ello la densidad de los materiales celulares. El uso combinado de un 10% de almidón con un 1% de sepiolitas generó materiales sólidos con buen comportamiento mecánico al mismo tiempo que materiales celulares con

densidad relativa de 0.7 y con una estructura celular bimodal con un tamaño medio de celda de 8 μm.

Podemos concluir por lo tanto que la adición del almidón y las sepiolitas son estrategias interesantes para optimizar la estructura y propiedades de los materiales sólidos y celulares en base PLA. Estos resultados son prometedores de cara a un posible uso como implantes quirúrgicos de tipo scaffold, siendo esta una de las principales aplicaciones planteadas para estos materiales y cuyos primeros ensayos ya se están llevando a cabo.

## 5.4 Fabricación y caracterización de los materiales en base PHB

El último material seleccionado fue el PHB que es un polímero bioderivado y biodegradable, opaco y con unas buenas propiedades mecánicas. Es también un excelente candidato para sustituir a diversos polímeros convencionales (por ejemplo el polipropileno) por sus propiedades mecánicas y su comportamiento frente a la temperatura.

La fabricación de los materiales con PHB fue radicalmente distinta de a la de los otros dos polímero empleados en este trabajo ya que en este caso se empleó la técnica de lixiviación. Siempre ayudados por la caracterización previa de las materias primas se establecieron las condiciones de procesado. Previamente fue necesaria una preparación de las materias primas para poder llevarlo a cabo el micronizando del polímero y la molienda y separando por tamaño de partícula la carga (NaCl). La mezcla del polímero con la carga se realizó en con el polímero sólido en un molino de bolas y los materiales sólidos se obtuvieron por un termoconformado en una prensa hidráulica de platos calientes.

La obtención de los materiales celulares se logró mediante un proceso de lixiviación, en el que se eliminó el cloruro de sodio que actuaba como carga en el material sólido para obtener un material celular gracias a los espacios dejados al desaparecer dicha carga. El resultado fue un material celular sin contaminar por agentes espumantes, con un residuo mínimo de NaCl sin problemas de toxicidad o disminución de la biocompatibilidad, y sin alteraciones en la matriz polimérica.

### 5.4.1 Estructura y propiedades de los materiales sólidos en base PHB

Teniendo en mente el método de fabricación que se empleó para obtener los materiales celulares, se buscó incorporar contenidos de NaCl muy elevados a la matriz polimérica, de esta forma se pueden lograr materiales con bajas densidades relativas y celdas interconectadas de interés en aplicaciones para ingeniería de tejidos. Se lograron fabricar materiales con contenido de carga entre el 70 y el 85% en peso con dos rangos de tamaños de partícula (el primer rango entre 125 y 160 μm y el segundo rango entre 160 y 250 μm).

La etapa más crítica en la fabricación fue el mezclado de las materias primas ya que, con contenidos de carga tan elevados, los problemas en la homogeneidad podían conducir a que los materiales no lograsen conservar su integridad estructural.

Las conclusiones obtenidas de la caracterización de los materiales sólidos son las siguientes:

- El análisis termogravimétrico mostró una buena distribución y homogeneidad de la carga en todas las zonas del precursor, factor importante a tener en cuenta ya que indica la efectividad del mezclado en molino de bolas y determinará la estructura y propiedades de los materiales celulares. Esta homogeneidad también se puede apreciar en las imágenes de SEM de las fracturas realizadas en los precursores.

- Mediante FTIR se comprobó que las etapas de micronización en frío y termoconformado no condujeron a la degradación del polímero. También mostraron que como era de esperar no existe interacción química entre el NaCl y el PHB en las condiciones de procesado.

- El módulo de Young en los ensayos a bajas velocidades de deformación fue el doble en los materiales compuestos que el polímero puro y no se apreció ninguna tendencia clara con el aumento del NaCl o el tamaño de partícula. No así en la deformación de fluencia que fue disminuyendo con el aumento de sal, pasando del 9.5% en el polímero puro al 2.6% en los materiales con un 85% en peso de NaCl

### 5.4.2 Estructura y propiedades de los materiales celulares en base PHB

El proceso de lixiviación logró generar materiales celulares de PHB con diversos tipos de estructuras celulares y tamaños de celda, evitando a su vez el uso de agentes espumantes y permitiendo controlar la estructura de dicho material celular resultante con una elevada precisión.

De la caracterización de estos materiales celulares pudimos extraer que:

- La densidad medida de estos materiales coincidió exactamente con la calcula mediante la ley de mezclas dejando claro el excelente control de la densidad de los materiales celulares que se puede obtener mediante

este proceso de fabricación. Una limitación de la técnica radica en que los materiales celulares han de ser siempre de celda abierta ya que es necesario que el agua alcance todas las partículas de NaCl para que estas se disuelvan.

- Los materiales con cantidades de NaCl que se estudiaron no presentaron problemas en la lixiviación de la sal como se observó en los resultados de TGA donde en el peor de los casos el residuo de NaCl no superó el 6% en peso. Para lograr estos resultados es necesario alcanzar una perfecta mezcla de las fases como se comprobó reduciendo el tiempo de mezclado de un material con un 85% de NaCl donde algunas zonas llegaron a presentar un 18% de residuo de sal por las partículas encapsuladas.

- Otra importante ventaja de esta técnica es el control total del tamaño de celda del material celular, el cual depende únicamente del tamaño de partícula de la carga lixiviada y que puede ser controlado con un adecuado tamizado. Aspecto que se comprobó comparando el tamaño medio de las partículas con el tamaño medio de las celdas. Las partículas finas presentaron un tamaño medio de (133 μm) y el tamaño medio de cedas de los materiales fue de 148 μm en el material 70% de NaCl, 127 μm en el 75% de NaCl y 116 μm en el 80% de NaCl, las partículas gruesas dieron un tamaño promedio de 238 μm y los materiales presentaron un tamaño medio de celda de 201 μm el 70% de NaCl, 181 μm el 75% de NaCl y 185 μm el 80% de NaCl (en los materiales con un 85% de NaCl no fue posible realizar la medida). Las imágenes del microscopio electrónico de barrido mostraron que los materiales eran totalmente homogéneos y sin orientación de las celdas.

- La pérdida de propiedades mecánicas aumento con el aumento del contenido de NaCl en los precursores. Los materiales con contenidos de sal del 70 y el 75% presentaron módulos de Young de 75 y 120 MPa, sin embargo con un 85% en peso de sal el módulo bajó hasta 2 MPa. Una tendencia similar se vio en la deformación a colapso evidenciando la fragilidad de los materiales con menor densidad. Los resultados del

módulo de Young se compararon con el modelo de Gibson y Ashby para materiales de celda abierta obteniéndose que los valores se ajustaban al dicho modelo con una tendencia lineal de aumento del módulo con el aumento de la densidad.

En resumen en esta sección pudimos generar materiales de alta porosidad y celda abierta en base PHB. La técnica de fabricación de lixiviación nos permitió disponer de un excelente control de la estructura celular final de los materiales. Por su estructura y propiedades los materiales desarrollados tendrían interés en implantes para regeneración de tejidos como andamios (scaffolds) biodegradables.

## 5.5 Trabajo futuro

Tras la investigación realizada en esta tesis, varios de los temas podrán ser desarrollados en el futuro por el grupo CellMat. A continuación se mencionan algunos de ellos:

- Realizar un estudio para confirmar el carácter biocompatible de los materiales desarrollados. Este trabajo que en la actualidad ya se está llevando a cabo con algunos de los materiales, y está previsto realizarse en todos, se realiza con ensayos de implantes en animales vivos y allanaría el camino para su uso como implantes.

- Confirmar el carácter biodegradable de los materiales mediante ensayos normalizados de biodegradabilidad. Estudiando los cambios generados por el uso de las diferentes cargas así como por los cambios en la cristalinidad de la matriz polimérica.

- Ampliar el rango de densidades bajo estudio de los materiales basados en EVA y en PLA, mediante el uso de los nuevos autoclaves adquiridos por el grupo lo que permitiría utilizar un rango más amplio de valores de presión y temperatura. También será interesante el estudio de las estructuras celulares que se obtendrán.

- Profundizar en el uso de ultrasonidos como método para modificar las estructuras celulares e incrementar los contenidos de celda abierta, en los materiales espumados mediante disolución de $CO_2$.